

УДК 546.794+541.11

ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛОНИЯ

Абакумов А. С.

Обобщены и систематизированы литературные данные по взаимодействию полония с химическими элементами. Обращено внимание на специфику экспериментальных методов исследования свойств соединений полония. Приведены условия прямого синтеза бинарных соединений полония и их термические свойства. Показана применимость классификации халькогенидов Самсонова для соединений полония.

Библиография — 43 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1091
II. Методы исследования	1092
III. Химические и физические свойства полония	1092
IV. Взаимодействие полония с химическими элементами	1094
V. Заключение	1100

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые сообщения о явлениях, связанных с термическими реакциями между полонием и химическими элементами, содержались в работах [1] и [2], опубликованных в 1932 г.

В [1] изучено влияние материала подложек с электрохимически нанесенным на них полонием на процесс испарения полония; установлено, что с подложки из золота полоний испаряется начиная с 280°C , с подложки из платины — с 300°C , с подложки из палладия — с 550°C . После пятимесячного хранения образца полония на подложке из золота температура начала испарения полония повышается до 400°C . В работе [2] исследовано поведение полония при кристаллизации металлов путем сплавления опилок серебра, меди, свинца, висмута, олова, сурьмы, кадмия, цинка и теллура с электрохимически нанесенными на них индикаторными количествами полония. С помощью радиографического изучения шлифов слитков установлено, что полоний располагается по границам зерен металлов; сделано заключение, что полоний отличается от других металлов незначительной склонностью к образованию смешанных кристаллов.

Систематическое исследование термических реакций между полонием и химическими элементами началось после получения его миллиграммовых количеств при облучении висмута в атомных реакторах.

Сведения о полонии и его соединениях (открытие, распространенность, методы получения, физические и химические свойства, состояние и поведение в растворах, электрохимия, аналитическая химия, применение, техника безопасности) подробно изложены в монографиях [3—8]. Ранние американские работы обобщены в обзорной статье [9].

Данный обзор посвящен термическим реакциям между полонием и химическими элементами, протекающими при взаимодействии парообразного полония с жидкими или твердыми элементами или при взаимодействии газообразных элементов с металлическим полонием. В более ранней литературе эти сведения разобщены. Особое внимание обращено на работы, появившиеся за последние 10 лет (после написания указанных выше обзоров). Многими экспериментальными исследованиями показано, что в соответствии с положением в периодической системе элементов Менделеева полоний и его соединения обладают свойствами,

близкими к другим халькогенам (особенно к теллуру) и их соединениям; поэтому в основу изложения материала положены принципы научной классификации халькогенидов, предложенные Самсоновым [10].

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При работе с миллиграммовыми количествами полония-210 использование многих современных методов исследования затруднено вследствие высокой токсичности полония, его способности образовывать радиоактивные аэрозоли, склонности к миграции по поверхности; необходимо также учитывать его высокое энерговыделение (144 Вт/г), разрушающую силу ядер отдачи при радиоактивном распаде (166 ТБк/г), постоянное накопление радиогенного свинца-206 в объектах исследования (0,5% в сутки). Кроме того, интенсивное α -излучение полония вызывает озонирование кислорода воздуха, приводящее к интенсивному окислению образцов. При работе с граммовыми количествами полония радиогенное нагревание образцов настолько велико, что необходимо их принудительное охлаждение. Обеспечение безопасности исследований предъявляет требования к выбору метода (возможность проведения эксперимента в перчаточных боксах, простота оборудования, герметизация объектов исследования, дистанционность количественных и качественных определений).

В большинстве исследований для изучения взаимодействия парообразного полония с химическими элементами применялся вакуумно-термический метод прямого синтеза [11] в различных вариантах его технического исполнения. В некоторых работах [12] он назывался дифференциально-термическим или ампульным методом.

Для изучения некоторых свойств полученных соединений полония применялись рентгеноструктурный (порошковый), металлографический (определение по микротвердости слоев и их размеров), тензиметрический (различные варианты) методы. Состав пара при нагревании образцов в большинстве случаев определяли простейшим способом — по температуре возгонки сконденсированного пара. В некоторых исследованиях установлено атомное соотношение компонент пара путем применения радиоактивных нуклидов и определения их количеств посредством гамма-спектрометра или найдены массовые характеристики пара с помощью масс-спектрометра. Температура плавления полонидов редкоземельных элементов (РЗЭ) определялась оптическим пирометром по изменению эмиссионной способности вольфрама с помещенным на него порошком изучаемого соединения. Количество полония в образцах определялось калориметрическим или радиометрическим методом.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛОНИЯ

Согласно своему положению в шестой группе периодической системы и электронной структуре $...5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$, полоний имеет на валентной оболочке шесть электронов; поэтому он, как и все халькогены — представители этой группы, может иметь следующие валентные состояния: -2 , $+2$, $+4$, $+6$. В соответствии с общей закономерностью в ряду халькогенов устойчивость шестивалентного состояния ослабляется по мере увеличения порядкового номера элемента. Полоний(VI) образуется в экстремальных условиях (высокие концентрации или давления окислителей) и не стабилен в обычных условиях. В многочисленных исследованиях доказано существование полония, обладающего валентностью -2 (гидрид, диметилполоний, полониды щелочных и щелочноземельных металлов), $+2$ (галогениды), $+4$ (двуокись, галогениды). Наиболее характерно для полония валентное состояние $+4$.

Проявление большей «металличности» полония по сравнению с другими более легкими халькогенами связано с уменьшением энергетической устойчивости s^2p^4 -конфигураций внешних электронов с ростом атомного номера элемента. Об этом свидетельствует периодичность измене-

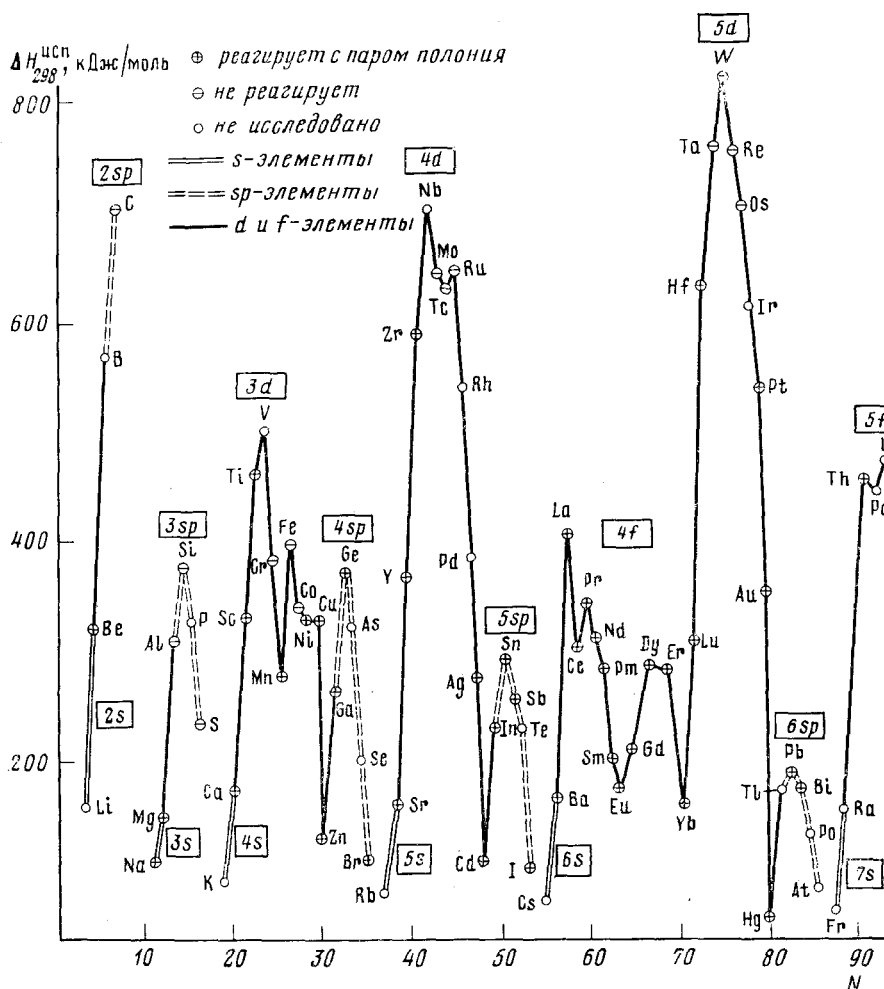


Рис. 1. Периодическое изменение теплоты испарения химических элементов в зависимости от их атомного номера

ния теплоты испарения элементов (как меры энергетической устойчивости твердого вещества по отношению к переводу его в газообразное состояние) в зависимости от атомного номера элемента (рис. 1). Как следует из рис. 1, теплота испарения полония по сравнению с теплотой испарения серы, селена, теллура значительно меньше, что соответствует общей закономерности для *s*- и *sp*-элементов. Однако для *d*- и *f*-элементов с увеличением атомного номера наблюдается повышение теплоты испарения. Близость энергетической устойчивости внешних электронных оболочек у *6sp*-элементов обуславливает сходство их физических свойств.

Температурная зависимость давления пара полония определялась прямым (по манометру Бурдона) [13] и косвенно-статическим (по радиометрически определяемому количеству пара в известном объеме, в предположении, что пар полония — мономолекулярный) [14] методами и выражается уравнением

$$\lg p [\text{Па}] = A - B/T \quad (1)$$

с коэффициентами, соответственно равными:

$t, ^\circ\text{C}$	A	B
438—745	$9,3545 \pm 0,0068$	$5377 \pm 6,7$
368—604	$9,46 \pm 0,05$	5440 ± 60

Теплота испарения полония, рассчитанная по уравнениям с этими ко-

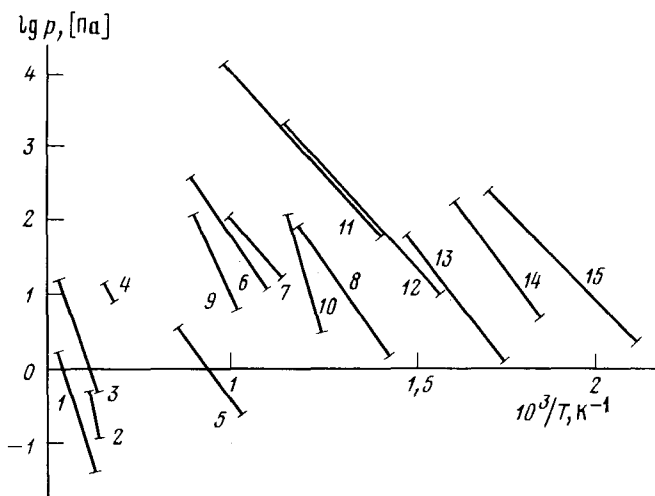


Рис. 2. Давление пара полония под полонидами иттрия (1), гольмия (2), диспрозия (3), скандия (4), гафния (5), свинца (6), галлия (7) и индия (8); давление пара двуокиси полония при испарении (9) и ее диссоциации (10); давление пара полония (11 [13], 12 [14]); давление пара гекса-, тетра-, диiodида полония (13, 14, 15)

эффицентами, соответственно равна 103 и 104 кДж/моль. Небольшое различие между давлениями пара, рассчитанными по данным этих методов, указывает на малое количество двухатомных молекул в паре полония. Существование молекул Po_2 установлено по спектроскопическим данным [15].

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛОНИЯ С ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

На основании рассмотрения особенностей электронного строения, типа химической связи и свойств Самсонов [10] предложил принципы классификации халькогенидов, при котором они подразделяются на три основные группы: 1) халькогениды металлов, имеющих внешние s -электроны при полностью застроенных или вакантных более глубоко лежащих электронных оболочках, с ионно-ковалентным типом связи; 2) соединения с халькогеном элементов, имеющих внешние sp -электроны, с ковалентно-ионным типом связи; 3) халькогениды переходных металлов, имеющих достраивающиеся d - и f -электронные оболочки, с ковалентно-металлическим типом связи при наложении определенной доли ионной связи.

Для удобства выявления общих закономерностей данные по взаимодействию полония с химическими элементами и свойствам его соединений сгруппированы в настоящем обзоре в соответствии с классификацией Самсонова. Особое место занимают соединения полония с водородом и гелием.

Водород при нагревании не реагирует с полонием. Показано [3, 4, 8], что летучий гидрид полония образуется в незначительных количествах при действии 0,2N HCl на магниевую фольгу с нанесенным на нее полонием и выделяется из раствора при продувании азотом, водородом и кислородом. С меньшим выходом (0,2%) гидрид полония образуется при добавлении порошка магния к кислому раствору, содержащему микроколичества полония. Еще меньший выход гидрида получается при действии кислоты на цинк с нанесенными на него микроколичествами полония. Гидрид полония конденсируется при -84°C , температура плавления -36°C , кипения $+35,5^\circ\text{C}$; он является нестойким соединением и относится к группе ковалентных гидридов со слабыми молекулярными связями.

Гелий с полонием образует летучее соединение под действием электрического разряда при пониженном давлении (0,4—1 кПа). Протека-

нию данной реакции благоприятствует высокая температура [3]. Существование такого соединения сомнительно. Вероятно, речь идет о взаимодействии с полонием изоэлектронных водороду ионов He^+ , которые могут возникать в электрическом разряде.

1. Полониды s -металлов

Термодинамические характеристики полонидов щелочных и щелочноземельных металлов, рассчитанные Крестовым [16], представлены ниже:

Полонид	Na_2Po	K_2Po	Rb_2Po	Cs_2Po	MgPo	CaPo	SrPo	BaPo	RaPo
$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	347	368	335	343	54	255	268	305	284
$-\Delta Z^\circ$, кДж/моль	343	364	335	339	54	255	268	305	284
S° , Дж/моль·К	138	163	186	202	83	95	110	119	127

Полонид натрия Na_2Po (гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка типа CaF_2 , $a=7,473$ Å, плотность $4,08$ г/см³) обнаружен в образцах полония, хранившихся в капиллярах из пирекса [15]. При действии щелочного раствора гидросульфита натрия, содержащего полоний, на элементарный теллур при 80°C и последующей кристаллизации при 0°C в кристаллы теллурида натрия из раствора переходило 40% полония. Константа распределения полония в кристалле постоянна, что свидетельствует об изоморфной сокристаллизации и подтверждает образование полонида натрия [17].

Полонид бериллия BePo (черное вещество, ГЦК-решетка типа ZnS , $a=5,838$ Å, плотность $7,3$ г/см³) образуется при нагревании бериллия (600°C) в парах полония. Летуч при температурах выше 600°C [12].

Полонид магния MgPo (черное вещество, гексагональная решетка типа NiAs , $a=4,345$ Å и $c=7,077$ Å, плотность $6,7$ г/см³ [12]) образуется при нагревании магния (350 — 450°C) в парах полония. Летуч при 650°C и конденсируется в виде полонида магния [11].

Полонид кальция CaPo (серое неметаллическое вещество, ГЦК-решетка типа NaCl , $a=6,514$ Å, плотность $6,04$ г/см³) образуется при нагревании кальция (550°C) в парах полония. Летуч при температурах выше 600°C [12].

Полонид стронция SrPo (серое металлическое вещество, ГЦК-решетка типа NaCl , $a=6,796$ Å, плотность $6,3$ г/см³) образуется при нагревании стронция (500°C) в парах полония. Летуч при температурах выше 650°C [12].

Полонид бария BaPo (серое металлическое вещество, ГЦК-решетка типа NaCl , $a=7,119$ Å, плотность $6,3$ г/см³) образуется при нагревании бария (525°C) в парах полония. Летуч при температурах выше 650°C [12].

Полонид меди образуется конденсацией пара полония на меди. При 400°C нестабилен и летуч [12].

Полонид серебра Ag_2Po ? (орторомбическая решетка, $a=1,327$ Å $b=5,565$ Å, $c=1,404$ Å) получен в 1950 г. при нагревании серебра (400°C) в парах полония. Разлагается при 559°C [9]. Надежных рентгеновских данных не получено [12].

Золото растворяет пары полония при температуре выше 650°C , причем растворимость зависит от температуры золота и давления пара полония [12].

Полонид цинка ZnPo (ГЦК-решетка типа ZnS , $a=6,309$ Å, плотность $7,2$ г/см³) образуется при нагревании цинка (550°C) в парах полония. Возгоняется при 400°C . Давление насыщенного пара полонида цинка при 500°C около 13 Па [12]. Впервые получен в 1947 г. [15].

Полонид кадмия CdPo (ГЦК-решетка типа ZnS , $a=6,665$ Å, плотность $7,2$ г/см³) образуется при нагревании кадмия (550°C) в парах полония. Возгоняется при 525°C . Давление насыщенного пара полонида кадмия при 500°C около 13 Па [12].

Полонид ртути HgPo (черное кристаллическое вещество, ГЦК-решетка типа NaCl , $a=6,25 \text{ \AA}$, плотность $11,1 \text{ г/см}^3$) образуется при нагревании полония ($200\text{--}325^\circ \text{C}$) в парах ртути. Возгоняется при 400°C . Давление насыщенного пара полонида ртути при 300°C около 13 Па . В присутствии избытка ртути образуется амальгама полонида ртути [12].

2. Соединения полония с *sp*-элементами

Алюминий в твердом состоянии не реагирует с паром полония [18].

Полонид галлия GaPo (оранжеватое металлическое вещество) образуется при нагревании жидкого галлия ($340\text{--}470^\circ \text{C}$) в парах полония. В этих условиях достигается стационарная концентрация полония в галлии, равная $51\text{--}52 \text{ ат. \%}$ (систему можно рассматривать как раствор полония в монополониде галлия, из которого улетучивание полония начинается при 420°C). Температурная зависимость давления диссоциации монополонида галлия при $605\text{--}735^\circ \text{C}$ и концентрации полония $50\text{--}39 \text{ ат. \%}$ описывается уравнением (1) с коэффициентами: $A=7,39 \pm \pm 0,72$ и $B=5410 \pm 670$. Теплота процесса $103 + 13 \text{ кДж/моль}$. При концентрациях полония менее 39 ат. \% испарение полония зависит от его концентрации в расплаве, что указывает на образование раствора [19].

Полонид индия InPo (синеватое металлическое вещество) образуется при нагревании жидкого индия ($340\text{--}490^\circ \text{C}$) в парах полония. В этих условиях достигается и сохраняется постоянная концентрация полония в индии (50 ат. \%), но замечена убыль индия (и соответственно полония) из образца. После достижения равновесия в ампуле между конденсатом полония и образцом оказалось, что конденсат полония содержит $\sim 40 \text{ ат. \%}$ индия, что соответствует составу полуторного полонида индия In_2Po_3 ; последний, по-видимому, при 490°C представляет собой летучее соединение. Температурная зависимость давления диссоциации монополонида индия при $425\text{--}575^\circ \text{C}$ и концентрациях полония $47\text{--}41 \text{ ат. \%}$ описывается уравнением (1); $A=9,87 \pm 0,16$, $B=6740 \pm \pm 120$. Теплота процесса составляет $129 \pm 3 \text{ кДж/моль}$. При концентрациях полония менее 41 ат. \% давление пара зависит от его концентрации в расплаве, что указывает на образование раствора [19].

Углерод при нагревании до 700°C не реагирует с паром полония [12].

Кремний при нагревании до 850°C не реагирует с паром полония [20].

Германий в момент расплавления (940°C) начинает поглощать пары полония. Количество поглощенного германием полония зависит от давления пара полония. Повышение температуры расплава до 980°C приводит к выделению полония. Предполагается, что полоний растворяется в расплавленном германии [11].

Полонид олова образуется при нагревании расплавленного олова ($370\text{--}455^\circ \text{C}$) в парах полония. После образования на поверхности олова слоя полонида олова (30 мкг/мм^2) скорость реакции в ~ 100 раз уменьшается, несмотря на повышение температуры до 590°C , что указывает на малую растворимость полонида олова в олове. Выделение полония при нагревании полученного образца начинается с 670°C [20].

Полонид свинца PbPo (ГЦК-решетка типа NaCl , $a=6,59 \text{ \AA}$, плотность $9,6 \text{ г/см}^3$) образуется при нагревании свинца (350°C) в парах полония, выявляется также в конденсате металлического полония при его α -распаде [12]. Температурная зависимость давления пара полонида свинца при $640\text{--}850^\circ \text{C}$ описывается уравнением (1); $A=9,06 \pm 0,07$, $B=7270 \pm 80$. Теплота испарения составляет $139 \pm 2 \text{ кДж/моль}$. При накоплении в полонии более 3% радиогенного свинца давление пара полония снижается, при этом наблюдаются отрицательные отклонения от значений давления пара, рассчитанных по закону Рауля [14].

Азот при нагревании до 850°C не реагирует с полонием, так как полоний возгоняется в среде азота, не претерпевая каких-либо изменений

[21]. Вероятно, взрывчатый нитрид полония образуется при нагревании (200°C) гексабромполонита аммония [22].

Сурьма в твердом состоянии начинает поглощать пары полония начиная с 340°C , более интенсивно процесс протекает при $470\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Из сурьмы, содержащей 7,5 ат. % полония, в вакууме начинает выделяться полоний при 420°C . При вакуумной дистилляции (600°C) наблюдается разделение полония и сурьмы в виде четких колец конденсации, что свидетельствует об образовании сплава [11].

Висмут начинает поглощать пары полония с 350°C ; Bi—Po-фаза приписываются две структуры: ромбоэдрическая ($a=4,456\text{--}4,503\text{ \AA}$, $c=3,602\text{ \AA}$) и ГЦК-решетки ($a=3,602\text{ \AA}$), но об этой системе нет определенных данных [18]. Анализ пирохимических и дистилляционных методов выделения полония из облученного висмута показал, что может достигаться высокая степень разделения, но полная очистка полония от висмута не осуществляется [7].

Двуокись полония медленно образуется из элементов без дополнительного нагревания, но наиболее интенсивно эта реакция протекает при 250°C . По изменению давления кислорода при окислении полония определен состав окисла [23]. При нагревании двуокиси полония происходит постепенное изменение ее окраски от светло-желтой до красно-коричневой вследствие изменения структурных модификаций (желтая—ГЦК-решетка типа UO_2 , $a=5,626\text{--}5,687\text{ \AA}$ и красная—тетрагональная решетка, $a=5,44\text{ \AA}$ и $c=8,34\text{ \AA}$ [23, 24]). Двуокись полония диссоциирует в вакууме при 500°C . Температурная зависимость давления насыщенного пара полония при диссоциации двуокиси полония ($530\text{--}595^{\circ}\text{C}$) описывается уравнением (1); $A=21,57\pm 0,71$, $B=16920\pm 500$. Теплота процесса составляет $324\pm 10\text{ кДж/моль}$ [25].

Двуокись полония испаряется в среде кислорода начиная с 690°C . Температурная зависимость давления насыщенного пара двуокиси полония в среде кислорода ($700\text{--}835^{\circ}\text{C}$) описывается уравнением (1); $A=11,13\pm 0,11$, $B=10070\pm 150$. Теплота испарения равна $192\pm 3\text{ кДж/моль}$. Для подавления термической диссоциации двуокиси полония при 500°C достаточно давление кислорода 8,7 кПа, при 790°C —13 кПа [26]. В температурном интервале $718\text{--}932^{\circ}\text{C}$ методом уноса определены коэффициенты температурной зависимости давления пара двуокиси полония; $A=14,69\pm 0,46$, $B=14270\pm 510$. Теплота процесса при 825°C равна $273\pm 10\text{ кДж/моль}$ [27].

Однако возможно, что авторы работы [27] не заметили диссоциации двуокиси полония, о чем свидетельствуют близкие значения теплоты испарения, полученной в [27], и теплоты испарения двуокиси полония с одновременно текущей диссоциацией (264 кДж/моль) [26].

Сера не реагирует с полонием. Сульфид полония PoS осаждается сероводородом из кислых растворов полония и разлагается при нагревании (275°C) в вакууме [3].

Фторированием полония не удалось получить летучий гексафторид полония [9]. Металлический полоний хорошо растворяется в плавиковой кислоте, вероятно, с образованием фторидных комплексов. При действии разбавленной плавиковой кислоты на гидроокись или тетрахлорид полония образуется белое твердое вещество, вероятно, тетрафторид полония [3, 15].

Дихлорид и тетрахлорид полония в виде смеси получали путем прямого синтеза из элементов в среде хлора при $125\text{--}200^{\circ}\text{C}$. При низких давлениях хлора и температурах образуется преимущественно дихлорид полония (красно-рубиновое вещество, орторомбическая решетка); при высоких давлениях хлора и температурах образуется тетрахлорид полония (лимонно-желтое вещество, моноклинная или триклинная решетка). Дихлорид полония более летуч, чем тетрахлорид, поэтому их можно разделить сублимацией [9]. Тетрахлорид полония в среде хлора плавится при 300°C с образованием бледно-желтого расплава; при 350°C расплав становится алым, возможно, в результате разложения до ди-

хлорида, и при 390° С кипит с выделением пурпурно-коричневых паров, которые при температурах выше 500° С приобретают голубовато-зеленую окраску, вероятно, вследствие изменения степени ассоциации. В вакууме тетрахлорид полония разлагается при 200° С до дихлорида, который возгоняется в атмосфере азота при 190° С с незначительным разложением. Дихлорид полония восстанавливается до металла при продолжительном нагревании в среде водорода или сероводорода [28].

Тетрабромид полония (ярко-красное вещество) получается при нагревании металлического полония (250° С) в парах брома (27 кПа) и плавится в среде брома при 330° С с образованием темной жидкости, кипящей при 360° С. Тетрабромид полония разлагается до дибромидов в вакууме при 200° С, восстанавливается до дибромидов сероводородом (без нагревания), сернистым газом (при нагревании). Дибромид полония (пурпурно-коричневое вещество) возгоняется в вакууме при 110° С, плавится при 270—280° С в замкнутом объеме (среда азота), вероятно, с диспропорционированием [22].

Тетраиодид полония (черное вещество) образуется при нагревании металлического полония (40° С) в парах иода (133 Па) и возгоняется в среде азота при 200° С с частичным разложением до металла. Тетраиодид полония восстанавливается до металла при нагревании в сероводороде и не реагирует с аммиаком [29]. Тетраиодид полония при нагревании диссоциирует на диiodид полония и иод. Температурная зависимость давления пара диiodида полония при 200—315° С описывается уравнением (1); $A=10,7\pm 0,71$, $B=4905\pm 362$. Теплота процесса 93,7 кДж/моль.

При давлении иода, равном 4—9 кПа, в конденсированной фазе образуется гексаиодид полония, диссоциирующий при нагревании на тетраиодид полония и иод. Температурная зависимость давления пара тетраиодида полония при 270—350° С описывается уравнением (1); $A=12,75+0,52$, $B=6533\pm 300$. Теплота процесса 125 кДж/моль. При давлении иода 101—147 кПа температурная зависимость давления пара — вероятно, гексаиодида полония — при 300—405° С описывается уравнением (1); $A=10,94\pm 0,48$, $B=6200\pm 300$. Теплота процесса 119 кДж/моль [30].

3. Полониды *d*- и *f*-металлов

Полониды редкоземельных элементов получают нагреванием указанных металлов в парах полония. Из данных табл. 1 следует, что при 1000° С за 1—10,5 ч образуются полуторные полониды $(\text{РЗЭ})_2\text{Po}_3$, а при более низких температурах за 0,75—2 ч образуются монополониды $(\text{РЗЭ})\text{Po}$.

После реакции с полонием порошки РЗЭ становятся черными, тонкодисперсными [31] и сохраняют удельный объем (лантан, гадолиний) или увеличивают его вдвое (празодим, самарий, диспрозий, гольмий). Соединения полония с церием и европием дают темно-красное свечение, с гадолинием и лантаном — красное, с иттрием — оранжевое, с эрбием и скандием — желтое, с тулием — слабо-желтое, с лютецием — светло-зеленое; соединения с тербием, неодимом и иттрием не светятся [33]. Все полониды РЗЭ плавятся инконгруэнтно с большой потерей полония. Монополониды прометия [32], самария, тербия, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия, лютеция [31] и иттрия [34] имеют ГЦК-решетку типа NaCl, монополонид скандия — гексагональную решетку типа NiAs [35].

Начало реакции между паром полония и некоторыми РЗЭ обнаруживается при более низких температурах (празодим—400° С, гадолиний—500° С [11], скандий—850° С [36], иттрий—350° С [37]). Средняя скорость реакции пара полония с иттрием при 700° С составляет $6,2\cdot 10^{-3}$, при 900° С— $0,13$ мг/мм²·ч [38], однако на наиболее интенсивном участке процесса (при 900° С) скорость реакции выше ($0,34$ мкг/мм²·ч) [39]. Взаимодействие полония протекает фронтально

ТАБЛИЦА 1

Температуры реакции синтеза (t) и температуры плавления (т. пл.) полонидов РЗЭ (n — атомное отношение Ро/РЗЭ)

РЗЭ	t , °C	n	т. пл., °C	n	т. пл., °C
по данным [31, 32]				по данным [33], $t=1000^\circ\text{C}$	
Sc	—	—	—	1,59	≥ 1840
Y	1000	1,03	1700	1,67	≥ 1700
La	600	1,0	1457	1,60	1620
Ce	600	1,08	1430	1,57	1540
Pr	600	1,16	1235	1,56 *	1442
Nd	600	1,05	1423	1,62	1460
Pm	850	1,0	1292	—	—
Sm	600	0,87	1474	1,55	1495
Eu	800	0,81	1488	1,55	1670
Gd	600	1,07	1675	1,55	1635
Tb	700	0,82	2000	1,59	≥ 1370
Dy	800	1,02	2048	1,57	2330
Ho	700	0,80	1760	1,58	≥ 1460
Er	700	0,73	2081	1,59	≥ 1435
Tm	800	1,09	2200	1,59	≥ 2040
Yb	800	0,82	2212	1,57	≥ 2400
Lu	1000	1,02	1898	1,56	1898

* $t=900$ [33].

как по границам зерен иттрия, так и в объеме зерна. После металлографического просмотра количественная оценка слоев полонида иттрия на иттрии указывает на образование монополонида — черного, осыпающегося и выкрашивающегося вещества с меньшей микротвердостью ($84\text{--}93\text{ кг/мм}^2$) по сравнению с иттрием ($103\text{--}137\text{ кг/мм}^2$) [38]. Температурная зависимость давления пара полония при диссоциации монополонида иттрия ($1300\text{--}1600^\circ\text{C}$) описывается уравнением (1), где $A=8,52\pm 0,13$ и $B=15600\pm 190$. Теплота диссоциации 298 кДж/моль . Накапливающийся радиогенный свинец и качество подготовки эксперимента не оказывают существенного влияния на результаты определения давления диссоциации полонида иттрия [37]. Температурные зависимости давления пара над полонидами скандия, диспрозия и гольмия описываются уравнением (1) с коэффициентами, равными:

Полонид	Sc	Dy	Ho
t , °C	1200—1250	1300—1600	1300—1350
A	6,83	8,90	17,88
B	8695	14509	29543
ΔH кДж/моль	166	277	565

При испарении полония из указанных полонидов происходит одновременное испарение редкоземельного элемента [36]. Большое различие теплот процессов (ΔH) указывает на их различный характер (соответственно испарение, диссоциация и, вероятно, ассоциация).

Масс-спектрометрическими исследованиями термической устойчивости и процесса испарения монополонидов лантана, неодима, гадолиния и диспрозия показано, что их испарение происходит инконгруэнтно с разложением на элементы. Появление пара полония обнаруживалось у полонида лантана начиная с 1300°C , у полонида гадолиния — с 1100°C , у полонида диспрозия — с 1040°C , у полонида неодима — с 850°C [40].

Полонид тория образуется при нагревании тория (700°C) в парах полония со средней скоростью реакции, при 700°C равной $3,1\cdot 10^{-3}\text{ мг/мм}^2\cdot\text{ч}$. Характер взаимодействия очаговый [38].

Монополонид титана (гексагональная решетка типа NiAs) образуется при нагревании титана ($540\text{--}550^\circ\text{C}$) в парах полония и диссоциирует при $\sim 700^\circ\text{C}$ [41]. Выделение полония из полонида титана начинается с 650°C ; через 8 ч при 710°C происходит почти полное выделение полония [42].

Монополонид циркония (гексагональная решетка типа NiAs) образуется при нагревании (460°C) циркония в парах полония и диссоциирует при $\sim 700^{\circ}\text{C}$ [41].

Монополонид гафния (гексагональная решетка типа NiAs) образуется при нагревании гафния ($380\text{--}400^{\circ}\text{C}$) в парах полония и диссоциирует при $\sim 700^{\circ}\text{C}$ [41]. Температурная зависимость давления пара полония при диссоциации полонида гафния ($700\text{--}900^{\circ}\text{C}$) описывается уравнением (1), где $A=5,91\pm 0,05$ и $B=6335\pm 704$. Теплота процесса 121 кДж/моль [43].

Полонид марганца образуется при нагревании марганца (350°C) в парах полония и диссоциирует при 660°C [11]. Ранее [9] указывалось, что в системе полоний — марганец, вероятно, образуется большое число фаз, но выявлена одна гексагональная решетка.

Полонид никеля образуется при нагревании никеля ($300\text{--}600^{\circ}\text{C}$) в парах полония. Атомное отношение полония к никелю в соединении колеблется между 1 и 2, параметры гексагональной решетки типа NiAs переменны. Полонид никеля весьма летуч, конденсируется при 500°C , температура плавления $\sim 625^{\circ}\text{C}$ [12].

Полонид платины PtPo_2 получен в 1949 г., имеет, вероятно, гексагональную решетку типа $\text{Cd}(\text{OH})_2$, разлагается при $450\text{--}600^{\circ}\text{C}$ [9].

Тантал, молибден, вольфрам (до 700°C) [12], хром (до 1000°C) [39], рений (до 1040°C) [11], кобальт (до 900°C), технеций (до 1000°C), рутений, осмий (до 1050°C) [19] и железо [3] не реагируют с паром полония при нагревании до указанных в скобках температур.

Тантал, молибден [36, 37], вольфрам [31, 33] использовались в виде конструкционного материала для подложек препаратов полония при высокотемпературных исследованиях, поэтому можно считать, что эти металлы не реагируют с полонием по меньшей мере до 1600°C .

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время изучено взаимодействие полония с большинством химических элементов (см. табл. 2). Все исследованные щелочные и щелочноземельные металлы, составляющие группу s-элементов и элементы подгрупп меди и цинка, реагируют с полонием, образуя соответствующие полониды.

Исследованные *sp*-элементы, находящиеся в жидком или газообразном состоянии, реагируют с полонием. Исключение составляют азот и сера, вероятно, вследствие прочных молекулярных связей у этих элементов. *sp*-Металлы и полуметаллы образуют непрочные быстро распадающиеся соединения. Вне пределов существования этих соединений замечено образование растворов. Газообразные кислород и галогены реагируют с металлическим полонием, образуя соответственно двуокись и галогениды различного состава.

Переходные *d*- и *f*-металлы при взаимодействии с паром полония ведут себя различно. Редкоземельные металлы образуют наиболее прочные соединения. Металлы IV побочной подгруппы периодической системы также образуют соединения, но их термическая стойкость ниже. Остальные исследованные металлы не реагируют с полонием. В силу особенностей электронного строения оболочек марганец, никель и платина составляют исключение и образуют соединения с полонием.

В большинстве исследований свойства соединений полония сопоставляются со свойствами соединений теллура и указывается на их сходство в соответствии с положением полония в периодической системе.

Несмотря на значительное число работ по термическим реакциям полония, опубликованных в последнее время, степень изученности его бинарных соединений невысока и ограничивается спецификой этого элемента, а также экспериментальными трудностями проведения исследований.

ТАБЛИЦА 2

Взаимодействие парообразного полония с химическими элементами

Li	Be+ 600 >600 1					H—	He+					B	C— до 700	N— до 850 Ксв	O+ 250 500Д 0,5	F	Ne
						Ксв										Ксв	
Na+	Mg+ 350 650И 1											Al— до 700	Si— до 850	P	S—	Cl+ >125 190 0,5; 0,25	Ar
0,5															Ксв		
K	Ca+ 550 >600 1	Sc+ 850 1040И 1	Ti+ 540 700Д 0,9	V	Cr— до 1000	Mn+ 350 660Д	Fe— до 700	Co— до 900	Ni+ 350 >500И 1—2	Cu+ — 400Д —	Zn+ 550 400И 1	Ga+ 340 420Д 1	Ge+ 940 980Д —	As	Se	Br+ 250 200Д 0,25	Kr
Rb	Sr+ 500 >650 1	Y+ 350 1300Д 1	Zr+ 460 700Д 0,95	Nb	Mo— до 1600	Tc— до 1000	Ru— до 1050	Rh	Pd	Ag+ 400 559Д 0,5	Cd+ 550 525И 1	In+ 340 420Д 1	Sn+ 370 670Д —	Sb+ 340 420Д —	Te	I+ 40 200Д 0,25	Xe
Cs	Ba+ 525 >650 1	La+ 600 1300Д 1	Hf+ 380 700Д 0,92	Ta— до 1600	W— до 1600	Re— до 1040	Os— до 1050	Ir	Pt+ — >450Д 2	Au+ >650 —	Hg+ 200 400И 1	Tl	Pb+ 350 700 1	Bi+ 350 —	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce+ 600 — 1	Pr+ 400 >1050 1	Nd+ 600 850Д 1	Pm+ 850 — 1	Sm+ 600 — 1	Eu+ 800 — 1	Gd+ 500 1100Д 1	Tb+ 700 — 1	Dy+ 800 1040И 1	Ho+ 700 1300И 1	Er+ 700 — 1	Tm+ 800 — 1	Yb+ 800 — 1	Lu+ 1000 — 1	
Лантаниды																	
Актиниды			Th+ 700 — —	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Обозначения: «+» — реагирует с паром полония; «—» — не реагирует; исследовано до $t^{\circ}\text{C}$; Ксв — синтез косвенным путем. В первой строке указана температура начала синтеза, во второй строке — температура испарения (И) или диссоциации (Д), в третьей строке — атомное отношение полония к элементу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rona E. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1932, Abt. IIa, B. 141, № 8, S. 533.
2. Tammann G., Löwis of Menaz A. V. Z. anorg. Chem., 1932, B. 205, № 1—2, C. 145.
3. Бэгналл К. Химия редких радиоактивных элементов. Полоний — актиний. М.: Изд. иностр. лит., 1960.
4. Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971.
5. Bagnall K. W. Selenium, Tellurium and Polonium. Chapters 24, of Comprehensive Inorganic Chemistry. New York — London. Pergamon Press, 1973.
6. Figgins P. E. The Radichemistry of Polonium. National Academy of Science. National Research Council, 1961.
7. Ершова З. В., Волгин А. Г. Полоний и его применениис. М.: Атомиздат, 1974.
8. Амелогова Н. И. Радиохимия полония. М.: Атомиздат, 1976.
9. Вайгель Ф. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 686.
10. Самсонов Г. В. В кн.: Халькогениды. Киев: Наукова думка, 1967, с. 3.
11. Ершова З. В., Абакумов А. С., Малышев М. Л. Радиохимия, 1973, т. 15, № 5, с. 688.
12. Witteman W. G., Giorgi A. L., Vier D. T. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 434.
13. Brooks L. S. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3211.
14. Абакумов А. С., Ершова З. П. Радиохимия, 1974, т. 16, с. 397.
15. Moyer H. V. Polonium. Report TID-5221, USAES, 1956.
16. Крестов Г. А. Радиохимия, 1962, т. 4, с. 690.
17. Хлопин В. Г., Самарцева А. Г. Докл. АН СССР, 1934, с. 433.
18. Goode J. M. Report MLM-677, USAES, 1952.
19. Абакумов А. С., Хохлов А. Д. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2894.
20. Абакумов А. С., Ершова З. В. Радиохимия, 1974, т. 16, с. 879.
21. Rona E., Hoffer M. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1935, Abt. IIa, B. 144, S. 397.
22. Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H. J. Chem. Soc., 1955, p. 3959.
23. Martin A. W. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 911.
24. Bagnall K. W., D'Eye R. W. M. J. Chem. Soc., 1954, p. 4295.
25. Абакумов А. С., Хохлов А. Д. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 345.
26. Абакумов А. С., Ершова З. В. Там же, 1974, т. 16, с. 401.
27. Steinmeyer R. H., Kershner C. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 2847.
28. Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H. J. Chem. Soc., 1955, p. 2320.
29. Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H. Ibid., 1956, p. 3385.
30. Абакумов А. С., Малышев М. Л. Радиохимия, 1976, т. 28, с. 894.
31. Kershner C. R., De Sando R. J., Heidelberg R. F., Steinmeyer R. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 1581.
32. Kershner C. R., De Sando R. J. Ibid., 1970, v. 32, № 9, p. 2911.
33. Grove G. R., Jones L. V. Report TID-4500, USAES, 1962.
34. Прокин Е. С., Ершова З. В., Чеботарев Н. Т., Ермолаев Е. Е. Изв. АН СССР, сср. неорган. материалы, 1975, т. 2, с. 1230.
35. Прокин Е. С., Ершова З. В., Ермолаев Е. Е. Радиохимия, 1977, т. 19, с. 845.
36. Абакумов А. С., Ершова З. В. Там же, 1976, т. 18, с. 383.
37. Абакумов А. С., Ершова З. В. Там же, 1975, т. 17, с. 178.
38. Абакумов А. С., Ершова З. В., Зверев В. С. Там же, 1975, т. 17, с. 106.
39. Абакумов А. С., Зверев В. С., Ананина Т. Н., Хохлов А. Д. Там же, 1977, т. 19, с. 838.
40. Steiger R. P., Miles J. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 132, p. 3459.
41. Прокин Е. С., Аксенов Б. С., Чеботарев Н. Т., Ершова З. В. Радиохимия, 1978, т. 20, с. 684.
42. Зверев В. С., Абакумов А. С., Ананина Т. Н., Хохлов А. Д. Там же, 1980, т. 22, с. 143.
43. Ершова З. В., Прокин Е. С. Там же, 1973, т. 15, с. 252.