

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° С, с подложки из платины — с 300° С, с подложки из палладия — с 550° С. После пятимесячного хранения образца полония на подложке из золота температура начала испарения полония повышается до 400° С. 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 разобраны. 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 теллуром) 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 $\dots 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$, 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 $s^2 p^4$ -конфигураций внешних электронов с ростом атомного номера элемента. Об этом свидетельствует периодичность изменения

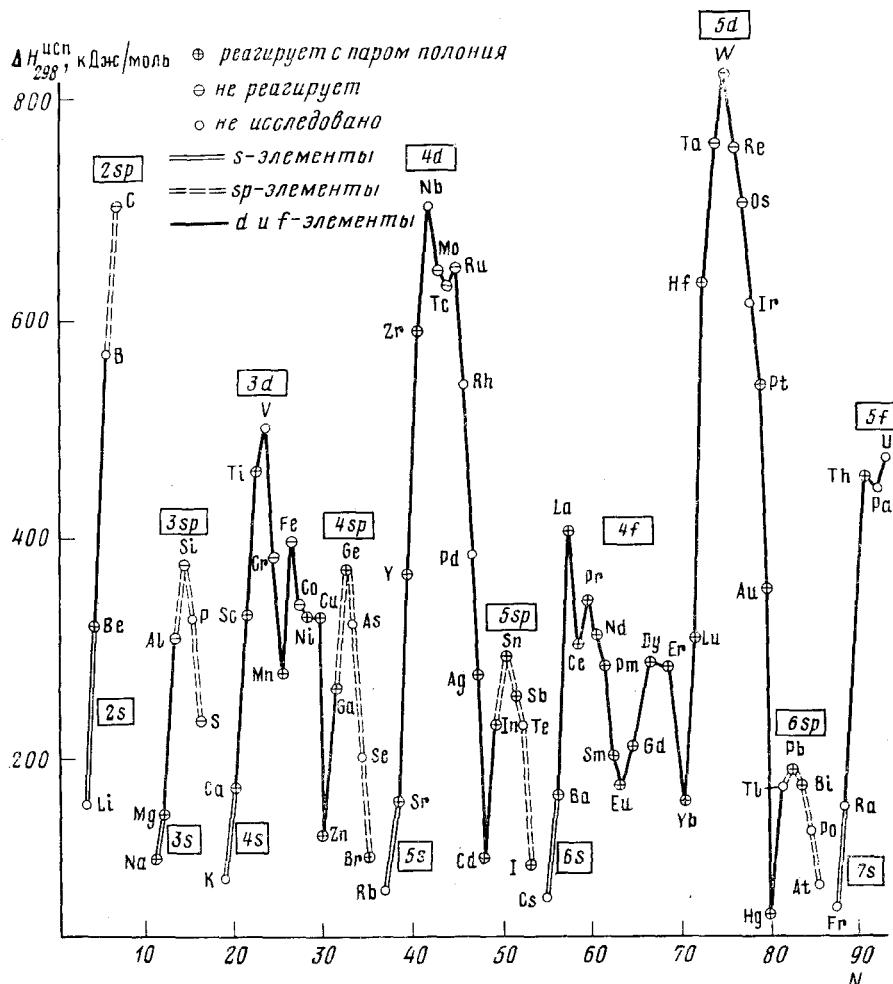


Рис. 1. Периодическое изменение теплоты испарения химических элементов в зависимости от их атомного номера

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 *bsp*-элементов обусловливает 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:

<i>t</i> , °C	<i>A</i>	<i>B</i>
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-

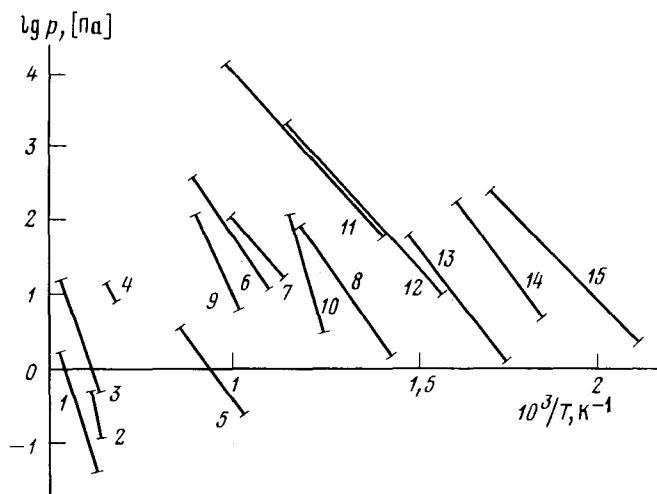


Рис. 2. Давление пара полония под полонидами иттрия (1), гольмия (2), диспрозия (3), скандия (4), гафния (5), свинца (6), галлия (7) и индия (8); давление пара двуокиси полония при испарении (9) и ее диссоциации (10); давление пара полония (11 [13], 12 [14]); давление пара гекса-, тетра-, диодида полония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

эффективными, 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 $0,2N\text{ HCl}$ 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 микролитерные количества полония. Еще меньший выход гидрида получается при действии кислоты на цинк с нанесенными на него микролитерными количествами 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 σ -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° С и последующей кристаллизации при 0° С 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° С) в парах полония. Летуч при температурах выше 600° С [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° С) в парах полония. Летуч при 650° С 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° С) в парах полония. Летуч при температурах выше 600° С [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° С) в парах полония. Летуч при температурах выше 650° С [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° С) в парах полония. Летуч при температурах выше 650° С [12].

Полонид меди образуется конденсацией пара полония на меди. При 400° С 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° С) в парах полония. Разлагается при 559° С [9]. Надежных рентгеновских данных не получено [12].

Золото растворяет пары полония при температуре выше 650° С, 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° С) в парах полония. Возгоняется при 400° С. Давление насыщенного пара полонида цинка при 500° С 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° С) в парах полония. Возгоняется при 525° С. Давление насыщенного пара полонида кадмия при 500° С около 13 Па [12].

Полонид ртути HgPo (черное кристаллическое вещество, ГЦК-решетка типа NaCl, $a=6,25$ Å, плотность 11,1 г/см³) образуется при нагревании полония (200—325° С) в парах ртути. Возгоняется при 400° С. Давление насыщенного пара полонида ртути при 300° С 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—470° С) в парах полония. В этих условиях достигается стационарная концентрация полония в галлии, равная 51—52 ат. % (систему можно рассматривать как раствор полония в монополониде галлия, из которого улетучивание полония начинается при 420° С). Температурная зависимость давления диссоциации монополонида галлия при 605—735° С и концентрации полония 50—39 ат. % описывается уравнением (1) с коэффициентами: $A=7,39 \pm 0,72$ и $B=5410 \pm 670$. Темпера-тура процесса 103+13 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—490° С) 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 ~40 ат. % индия, что соответствует составу полуторного полонида индия In_2Po_3 ; последний, по-видимому, при 490° С представляет собой летучее соединение. Температурная зависимость давления диссоциации монополонида индия при 425—575° С и концентрациях полония 47—41 ат. % описывается уравнением (1); $A=9,87 \pm 0,16$, $B=6740 \pm 120$. Темпера-тура процесса составляет 129 ± 3 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° С не реагирует с паром полония [12].

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

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

Полонид олова образуется при нагревании расплавленного олова (370—455° С) в парах полония. После образования на поверхности олова слоя полонида олова (30 мкг/мм²) скорость реакции в ~100 раз уменьшается, несмотря на повышение температуры до 590° С, что указывает на малую растворимость полонида олова в олове. Выделение полония при нагревании полученного образца начинается с 670° С [20].

Полонид свинца PbPo (ГЦК-решетка типа NaCl, $a=6,59$ Å, плотность 9,6 г/см³) образуется при нагревании свинца (350° С) в парах полония, выявляется также в конденсате металлического полония при его α -распаде [12]. Температурная зависимость давления пара полонида свинца при 640—850° С описывается уравнением (1); $A=9,06 \pm 0,07$, $B=7270 \pm 80$. Темпера-тура испарения составляет 139 ± 2 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° С 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 — 600°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*-фазе приписываются две структуры: ромбическая ($a=4,456$ — $4,503\text{ \AA}$, $c=3,602\text{ \AA}$) 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 , $a=5,626$ — $5,687\text{ \AA}$ 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 — 595°C) описывается уравнением (1); $A=21,57\pm 0,71$, $B=16920\pm 500$. Температура 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 — 835°C) описывается уравнением (1); $A=11,13\pm 0,11$, $B=10070\pm 150$. Температура испарения равна $192\pm 3\text{ кДж/моль}$. Для подавления термической диссоциации двуокиси полония при 500°C достаточно давление кислорода $8,7\text{ кПа}$, при 790°C — 13 кПа [26]. В температурном интервале 718 — 932°C методом уноса определены коэффициенты температурной зависимости давления пара двуокиси полония; $A=14,69\pm 0,46$, $B=14270\pm 510$. Температура 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 — 200°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 дибромида в вакууме при 200° С, восстанавливается до дибромида 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 диодид полония и иод. Температурная зависимость давления пара диодида полония при 200—315° С описывается уравнением (1); $A=10,7\pm 0,71$, $B=4905\pm 362$. Термоплота 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 тетраиода полония при 270—350° С описывается уравнением (1); $A=12,75\pm 0,52$, $B=6533\pm 300$. Термоплота процесса 125 кДж/моль. При давлении иода 101—147 кПа температурная зависимость давления пара — вероятно, гексаиода полония — при 300—405° С описывается уравнением (1); $A=10,94\pm 0,48$, $B=6200\pm 300$. Термоплота процесса 119 кДж/моль [30].

3. Полониды *d*- и *f*-металлов

Полониды редкоземельных элементов получаются 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 (празеодим, 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 лютием — 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, лютения [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 (празеодим—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 РЭЭ
(n — атомное отношение $\text{Po}/\text{РЭЭ}$)

РЭЭ	$t, ^\circ\text{C}$	n	т. пл., $^\circ\text{C}$	n	т. пл., $^\circ\text{C}$
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

* $t = 900^\circ\text{C}$ [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—93 кг/мм²) по сравнению с иттрием (103—137 кг/мм²) [38]. Температурная зависимость давления пара полония при диссоциации монополонида иттрия (1300 — 1600°C) описывается уравнением (1), где $A = 8,52 \pm 0,13$ и $B = 15600 \pm 190$. Теплота диссоциации 298 кДж/моль. Накапливающийся радиогененный 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
$t, ^\circ\text{C}$	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 $3,1 \cdot 10^{-3}$ мг/мм²·ч. Характер взаимодействия очаговый [38].

Монополонид титана (гексагональная решетка типа NiAs) образуется при нагревании титана (540 — 550°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 — 400°C) в парах полония и диссоциирует при $\sim 700^{\circ}\text{C}$ [41]. Температурная зависимость давления пара полония при диссоциации полонида гафния (700 — 900°C) описывается уравнением (1), где $A = 5,91 \pm 0,05$ и $B = 6335 \pm 704$. Термоплота 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 — 600°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 — 600°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 β -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 плата 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— Ксв	He ⁺						B	C— до 700	N— до 850 Ксв	O ⁺ 250 500Д 0,5	F	Ne
Na ⁺	Mg ⁺ 350 650И 0,5												Al— до 700	Si— до 850	P	S— Ксв	Cl ⁺ >125 190 0,5; 0,25	Ar
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 2	Hg ⁺ 200 400И 1	Tl	Pb ⁺ 350 700 1	Bi ⁺ 350 — —	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Ce ⁺ 600 — 1	Pr ⁺ 400 — 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			Th ⁺ 700 —	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
Актиниды																		

Обозначения: «+» — реагирует с паром полония; «—» — не реагирует; исследовано до t °С; 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. *Tatman G., Löwis of Menaz A. V.* Z. anorg. Chem., 1932, B. 205, № 1—2, С. 145.
3. *Бэгнэлл К.* Химия редких радиоактивных элементов. Полоний — актиний. М.: Изд. иностр. лит., 1960.
4. *Бэгнэлл К.* Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971.
5. *Bagnall K. W.* Selenium. Tellurum 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 применение. М.: Атомиздат, 1974.
8. *Ампелогова Н. И.* Радиохимия полония. М.: Атомиздат, 1976.
9. *Вайель Ф.* Успехи химии, 1960, т. 29, с. 686.
10. *Самонов 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., Ермолов Е. Е.* Изв. АН СССР, сер. неорган. материалы, 1975, т. 2, с. 1230.
35. *Прокин Е. С., Ершова З. В., Ермолов 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. 32, 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.