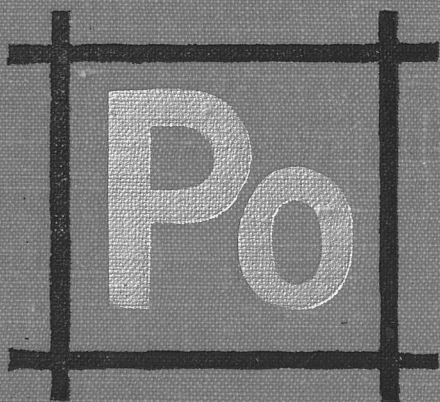


З.В.ЕРШОВА
А.Г.ВОЛГИН

ПОЛОНИЙ и его применение



АТОМИЗДАТ • 1974.

З. В. ЕРШОВА, А. Г. ВОЛГИН

ПОЛОНИЙ

И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ



МОСКВА АТОМИЗДАТ 1974

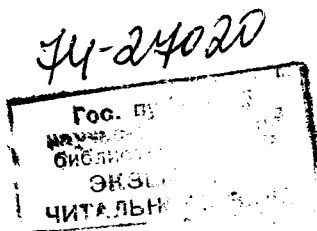
Ершова З. В., Волгин А. Г. Полоний и его применение. М., Атомиздат, 1974, 232 с.

В книге описываются основные физико-химические свойства полония, ядернофизические свойства его изотопов, взаимодействие его излучения с веществом — ионизация, тепловые и радиационные эффекты.

Рассмотрены различные лабораторные и промышленные методы получения полония-210, аппаратурное оформление технологических процессов, вопросы радиационной безопасности при работе с ним.

Приведены сведения по применению препаратов полония в различных отраслях народного хозяйства — в научных исследованиях, медицине, энергетике.

Таблиц 93, рисунков 58, библиография 286 наименований.



67
32253

1. ВВЕДЕНИЕ

Полоний, химический элемент с атомным номером 84, открыт Марией и Пьером Кюри в 1898 г.

Открытию полония — первого радиоактивного элемента — предшествовало два значительных события XIX в.: открытие Рентгеном X-лучей, обладающих высокой способностью проникать через вещество и способностью ионизовать воздух, и открытие Беккерелем излучения, испускаемого ураном.

Излучение, испускаемое ураном, так же как и X-лучи, обладало способностью ионизовать воздух и проникать через вещество. Исследования, проводимые Беккерелем и другими учеными с целью изучить природу излучения урана, которое не изменялось во времени и оставалось постоянным для любых соединений урана, были направлены на выявление аналогии с X-лучами и отличия от них. Научного обоснования причин проявления этих свойств урана не находили. Впервые объяснение этого свойства урана было дано Марией Кюри на основании полученных сведений при обследовании свойств минералов, которые показали, что ионизирующее излучение испускается всеми урансодержащими минералами, а также минералами тория. У других минералов такого свойства обнаружено не было. Обследование минералов производилось по скорости разрядки листочков электроскопа, и поэтому обнаружить более слабую активность других минералов не удалось. Это было сделано позже с использованием более чувствительных приборов.

М. Кюри установила, что интенсивность излучения, испускаемого минералами урана, значительно превосходила интенсивность излучения чистых солей и металлического урана. Это дало ей основание высказать пред-

положение о наличии в минералах урана других химических элементов, обладающих также способностью излучать. Ею, также впервые, была высказана мысль, что наблюдаемое излучение есть проявление атомных свойств вещества, характерных для элемента и не связанных ни с его химическим, ни с физическим состоянием. М. Кюри предложила называть явление испускания излучения «радиоактивностью».

Мария Кюри совместно с Пьером Кюри предприняла поиски новых химических элементов, используя для этих целей отходы от переработки урановой смоляной руды. В качестве метода наблюдения за поведением вещества при различных химических реакциях было принято измерение интенсивности излучения. Применяя этот метод, они установили, что наибольшая интенсивность излучения соответствует концентратам, содержащим висмут и барий. При осаждении сероводородом сульфида висмута, по-видимому, осаждался и сульфид нового элемента. Измерения интенсивности излучения образца висмута показали, что она в сотни раз превышала интенсивность излучения урана. Соединения висмута, полученные из руд, не содержащих уран, этим свойством не обладали. На основании поведения нового вещества Кюри пришли к заключению, что ими выделен новый химический элемент, по свойствам очень близкий к висмуту, но обладающий способностью самопроизвольного излучения.

О сделанном открытии Мария и Пьер Кюри сообщили Парижской академии наук в июне 1898 г. [1] и предложили назвать новый элемент «полонием», в честь родины Марии Кюри.

В декабре 1898 г. П. и М. Кюри открыли второй радиоактивный элемент, который концентрировался с барием. Этот элемент они называли «радием».

Элементы, обладающие способностью самопроизвольного излучения, М. и П. Кюри предложили называть «радиоактивными элементами».

Абсолютные количества полония и радия, содержащиеся в урановой руде, были исключительно малы. Как было установлено позднее, в равновесии с 1 г U находится $7 \cdot 10^{-11}$ г Po и $3,4 \cdot 10^{-7}$ г Ra. При переработке 2 т урановой смоляной руды М. Кюри совместно с А. Дебьерном удалось выделить 2 мг вещества, содержащего 5% Po [2]. Выделить полоний в чистом виде не удалось. Отделение полония от висмута и других металлов-носи-

телей было произведено М. Кюри путем возгонки его в вакууме. Выделение радия производилось совместно с барием. Отделение радия от бария было осуществлено дробной кристаллизацией. Препарат хлорида радия весом 21,99 мг хранится в Парижском институте радия в лаборатории им. М. Кюри как международный эталон.

В 1903 г. Марии и Пьеру Кюри за открытие первых радиоактивных элементов и Анри Беккерелю за открытие радиоактивности была присуждена Нобелевская премия по физике. Присуждение Нобелевской премии за эти открытия означало признание их значимости.

Вскоре после открытия радиоактивных элементов одновременно несколькими исследователями было установлено, что радиоактивные вещества испускают три вида излучений: α , β , γ , т. е. корпускулярное излучение с положительным зарядом (α), корпускулярное электронное излучение с отрицательным зарядом (β) и электромагнитное излучение (γ). Анализ излучений был выполнен при исследовании их поглощения в различных веществах и по их отклонению в магнитном и электрическом полях.

Вслед за открытием полония и радия последовали открытия других радиоактивных элементов. Изучение интенсивности их излучения позволило установить существование газообразного вещества, радиоактивного инертного газа, в результате распада которого образуются химические элементы; интенсивность их излучения очень быстро изменяется во времени. В результате этих наблюдений ученые пришли к выводу, что атомы радиоактивных элементов претерпевают самопроизвольные превращения и эти превращения атомов одного химического элемента в атомы другого элемента сопровождаются ионизирующим излучением.

В 1905 г. Швейдлер дал закону радиоактивного превращения статистическое описание, по которому

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t},$$

где N_t — число атомов, оставшихся по прошествии времени t ; N_0 — число атомов, присутствующих в начальный момент наблюдения; λ — постоянная радиоактивного превращения, характерная для каждого радиоактивного вещества (постоянная распада).

В результате наблюдений за распадом радиоактивных элементов во времени было установлено, что для

каждого из них существует постоянная величина — период полураспада ($T_{1/2}$), т. е. время, за которое вещество распадается наполовину. Период полураспада вещества связан с постоянной распада λ соотношением

$$T_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln 2 = \frac{0,693}{\lambda}.$$

Обнаруженное превращение одного радиоактивного элемента в другой (с испусканием α - или β -частицы) привело Содди к установлению закона смещения масс. Согласно этому закону вновь образующийся элемент должен занимать место в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева в зависимости от вида радиоактивного превращения материнского элемента: при α -распаде вновь образующийся элемент имеет массу на четыре единицы и заряд на две единицы меньше и продвигается в периодической таблице на две клетки влево от материнского элемента; при β -распаде масса нового элемента остается без изменения, заряд увеличивается на единицу, а новый элемент располагается на одну клетку вправо от материнского элемента.

На основании закона радиоактивного превращения была произведена классификация радиоактивных элементов, которая привела к расположению их в генетически связанные семейства. Элемент, вновь образующийся при радиоактивном распаде, — дочерний элемент — располагается вслед за его предшественником — материнским элементом.

Многие радиоактивные элементы и их стабильные продукты распада попали в клетки, уже занятые другими химическими элементами. Попытки химического разделения смеси этих элементов не увенчались успехом. Для этих элементов Содди ввел понятие «изотопы», по которому все элементы, занимающие одно и то же место в периодической системе элементов и имеющие одинаковый заряд атомного ядра, химически идентичны. Эти элементы имеют различные массовые числа и отличаются ядерными свойствами.

Так было определено место полония в периодической системе элементов в клетке с атомным номером 84, т. е. рядом с висмутом, расположенным в клетке с атомным номером 83. Материнский элемент полония RaE расположился вместе с висмутом; RaE был классифицирован как изотоп висмута с массой 210. Полонию, образу-

щемся в результате β -распада RaE , была приписана масса 210.

Радиоактивные эманации — радон, торон, актинон расположились в VIII группе и заняли место с атомным номером 86. Классификация продуктов распада Rn , Tn , Ac привела к расположению дочерних элементов в клетках 81, 82, 83, 84. Продукты распада радона — RaA , RaC' , AcA , AcC' , ThA , ThC' — оказались изотопами ^{210}Po .

Открытие радиоактивности и радиоактивных элементов сопровождалось крупными фундаментальными исследованиями. К числу наиболее важных исследований можно отнести: изучение прохождения излучения через вещество; пересмотр представления о строении вещества и создание Нильсом Бором теории строения ядра; обнаружение в 1919 г. Резерфордом при бомбардировке α -частицами атомов азота испускания протонов — первое экспериментальное доказательство возможности расщепления атома; обнаружение в 1934 г. Ирен и Фредериком Жолио-Кюри образования новых радиоактивных элементов с позитронным излучением при бомбардировке бора и алюминия α -частицами полония; открытие искусственной радиоактивности, что указывало на возможность осуществления реакций синтеза новых химических элементов; открытие Чедвиком нейтрона — частицы с массой единица и нулевым зарядом, испускаемой ядром атома бериллия при облучении его α -частицами, что привело к открытию реакций синтеза новых элементов при облучении известных химических элементов нейтронами; осуществление Ферми в 1934—1936 гг. реакций синтеза, кроме получения радиоактивных изотопов всех известных элементов, что привело впервые к получению искусственным путем элемента с атомным номером 93. Используемые при этих открытиях источники нейтронного излучения были изготовлены из смеси α -излучающих изотопов полония и радона с бериллием. В настоящее время синтез новых сверхтяжелых элементов также осуществляется при бомбардировке тяжелых атомов заряженными частицами и ионами, получившими энергию в мощных ускорителях.

Полоний-210 и его короткоживущие изотопы, являющиеся продуктами распада радона, долгое время оставались единственными источниками энергии, и все наиболее крупные исследования первых десятилетий XX в. в области строения ядра и освобождения энергии атома

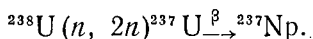
были осуществлены при использовании энергии α -излучения полония. Знание физических и химических свойств этого элемента представляет интерес для современного исследователя.

2. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ИЗОТОПОВ ПОЛОНИЯ В ПРИРОДЕ

Радиоактивные элементы, кроме идентификации их химических свойств в соответствии с зарядами ядра, классифицированы в радиоактивные семейства в зависимости от генетической связи с элементом, из которого они образуются в результате радиоактивного распада.

Все радиоактивные элементы оказались связанными в четыре радиоактивных семейства, массовые числа которых описываются общими формулами: для ряда урана — радия — $4n+2$; актиноурана — $4n+3$; тория — $4n$ и нептуния (^{233}U) — $4n+1$. Радиоактивные семейства $4n$, $4n+2$, $4n+3$ включают только природные элементы. Радиоактивное семейство нептуния в природе практически не существует. Соотношение изотопов ^{237}Np и ^{238}U , равное $1,8 \cdot 10^{-12}$, было установлено для конголезской урановой смоляной руды (Республика Заир) [3].

Образование долгоживущего изотопа ^{237}Np с $T_{1/2} 2,2 \cdot 10^6$ лет в природных условиях возможно под воздействием нейтронного излучения космического происхождения по реакции с ^{238}U [4]:



Среди радиоактивных элементов, входящих в состав радиоактивных семейств (рис. 1), присутствуют, кроме ^{210}Po , другие изотопы полония: в семействе урана — радия ^{218}Po (RaA) и ^{214}Po (RaC'); в семействе актиноурана ^{215}Po (AcA) и ^{211}Po (AcC'); в семействе тория ^{216}Po (ThA) и ^{212}Po (ThC'); в семействе нептуния присутствует один изотоп ^{213}Po .

Все эти изотопы, кроме ^{213}Po , образуются в результате распада эманаций (радона, торона, актинона) и являются в отличие от ^{210}Po короткоживущими элементами. Отличительная черта семейства ^{237}Np — отсутствие изотопа радона, элемента с атомным номером 86.

Конечными продуктами превращения всех природных радиоактивных семейств являются стабильные изотопы свинца: ^{206}Pb (RaG) — семейство урана; ^{207}Pb (AcD) —

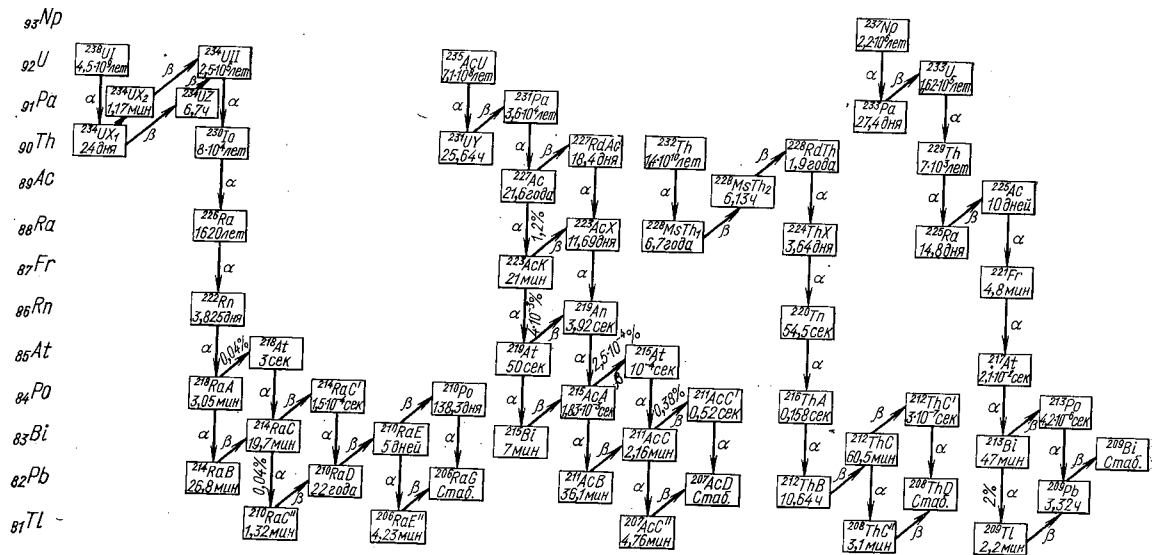


Рис. 1. Радиоактивные семейства.

сѣмейство актиноурана; ^{208}Pb (ThD) — сѣмейство тория. Конечный продукт превращения сѣмейства нептуния — стабильный ^{209}Bi .

Все элементы радиоактивных сѣмейств генетически связаны, и многие из них находятся в природе в радиоактивном равновесии. Весовое соотношение элементов ряда урана — радия приведено в табл. 1.

Таблица 1

Сѣмейство урана—радия. Весовые отношения
равновесных количеств

Разветвление при распаде, %	Вещество	$T_{1/2}$	Равновесное отношение	
			$^{226}\text{Ra}=1$	$^{238}\text{U}=1$
0,013	UI (^{238}U)	4,5·10 ⁹ лет		1,00
	UX ₁ (^{234}Th)	24 дня		1,44·10 ⁻¹¹
	UX ₂ (^{234m}Pa)	1,17 мин		4,86·10 ⁻¹⁶
	UZ (^{234}Pa)	6,7 ч		2,18·10 ⁻¹⁶
	UII (^{234}U)	2,5·10 ⁵ лет		5,39·10 ⁻⁵
	Io (^{230}Th)	8·10 ⁴ лет		1,71·10 ⁻⁵
	^{226}Ra	1 620 лет	1,00	3,42·10 ⁻⁷
	^{222}Rn	3,825 дня	6,34·10 ⁻⁶	2,16·10 ⁻¹²
	RaA (^{218}Po)	3,05 мин	3,45·10 ⁻⁹	1,18·10 ⁻¹⁵
	RaB (^{214}Pb)	26,8 мин	2,97·10 ⁻⁸	1,02·10 ⁻¹⁴
99 0,021	RaC (^{214}Bi)	19,7 мин	2,19·10 ⁻⁸	7,47·10 ⁻¹⁵
	RaC' (^{214}Po)	1,5·10 ⁻⁴ сек	2,96·10 ⁻¹⁵	1,01·10 ⁻²¹
	RaC'' (^{210}Tl)	1,32 мин	2,97·10 ⁻¹³	1,01·10 ⁻¹⁹
	RaD (^{210}Pb)	22 года	1,17·10 ⁻²	3,99·10 ⁻⁹
	RaE (^{210}Bi)	5 дней	7,86·10 ⁻⁶	2,68·10 ⁻¹²
	RaF (^{210}Po)	138,3 дня	2,17·10 ⁻⁴	7,42·10 ⁻¹¹

Теория радиоактивных превращений дает возможность вычислить количество q' каждого из производных элементов, находящихся в равновесии с материнским веществом в количестве q . Если радиоактивный распад не разветвляется, то q' можно найти из соотношения

$$q'/q = A'T'_{1/2} / AT_{1/2},$$

где A и A' , $T_{1/2}$ и $T'_{1/2}$ — атомные веса и периоды полураспада материнского вещества и производного элемента соответственно. Если ряд разветвляется, то период полураспада материнского вещества следует умножить на отношение разветвления, показывающее, какая часть атомов переходит в данную ветвь.

Родоначальники радиоактивных сѣмейств, уран и торий, сильно рассеяны в природе и входят в состав радиоактивных минералов и рудных образований (табл. 2)

Радиоактивные минералы [5]

Минерал	Содержание, %		Основные месторождения
	U	Th	
Урановая смоляная руда	60—90	Не обнаружено	Заир, Канада, ЧССР, ГДР, ФРГ
Беккерелит	74	То же	Заир, ФРГ
Кюрит	60—70	"	Заир
Гуммит	40—70	0—0,3	Заир, ГДР, ЧССР, США, Канада, СССР
Уранинит (пегматит)	65—75	0,5—10	СССР, Япония, США, Канада, Индия
Бреггерит	48—75	6—12	Норвегия, Канада
Клевеит (нивенит)	48—66	3,5—4,5	Норвегия, США, Япония, ГДР, Малагасийская Республика
Отунит	50—60	Не обнаружено	Франция, Малагасийская Республика, ГДР, Португалия, США
Карнотит	50—55	То же	США, Заир, СССР, Австралия
Ферганит	65	"	СССР
Тергерит	56	"	ГДР
Соддит	70	"	Заир
Склодовскит	50—60	"	Заир
Касоит	40	"	Заир
Бетафит	20—26	1	Малагасийская Республика
Либигит	30	Не обнаружено	Австрия, ГДР, СССР
Иоганнит	40—50	То же	ЧССР, ГДР, США
Торианит	4—28	60—90	Шри Ланка, Малагасийская Республика
Торит (оранжит)	1—19	40—70	Норвегия, США
Пильбарит	27	30	Австралия
Монацит	—	0,1—15	Бразилия, Индия, СССР, Норвегия, Малагасийская Республика

[5]. Следовательно, изотопы полония также могут встречаться в различных природных образованиях. В силу миграции радиоактивных элементов за счет вымываемости их природными водами радий иногда находится в неравновесном состоянии. Поэтому соотношение полония и радия в минералах также может быть нарушено. Радий и радон часто обнаруживаются в морской воде и в природных минеральных водах. Мезоторий и его производные (ThX, RdTh) присутствуют в подземных водах нефтеносных месторождений.

Представление о распространенности изотопов полония в окружающем пространстве может быть получено на основании имеющихся данных по распространению естественных радиоактивных элементов [6]. Сводные данные по распространенности радия в биосфере и по со-

Таблица 3

Распространенность радия в биосфере

Наименование среды	Содержание Ra, вес. %	Наименование среды	Содержание Ra, вес. %
Горные породы	10^{-10} — 10^{-9}	Растения	10^{-12}
Почвы	10^{-11} — 10^{-10}	Воды рек и морей	10^{-14} — 10^{-12}

Таблица 4

Содержание радия, урана и тория в различных породах и метеоритах, г/г вещества

Породы	Ra·10 ¹²	U·10 ⁶	Th·10 ⁶	Th/U	(Ra/U)·10 ⁷
--------	---------------------	-------------------	--------------------	------	------------------------

Магматические породы (по Гудмену и Ивансу)

Кислые	1,34	4,0	13,0	3,25	3,35
Средние	0,51	1,4	4,4	3,14	3,64
Основные	0,38	1,1	4,0	3,64	3,45
Ультраосновные	0,2	0,6	2,0	3,33	3,33

Осадочные породы (по данным различных авторов)

Известняк	0,5	1,5	0,5	3,3	3,33
Доломит	0,11	0,3	—	—	3,67
Песчаники	0—1,5	до 4	—	—	—
Глинистые сланцы	1,09	3	—	—	3,64
Глина	1,3	4,3	13,0	3,0	3,02

Метеориты (по Панету)

Железные*	0,025	0,075	—	—	3,3
Каменные**	0,12	0,35	1,42	4,0	3,43

Примечание. Равновесное отношение Ra/U в минералах составляет $3,4 \cdot 10^{-7}$.

* Среднее из 22 образцов.

** Среднее из 20 образцов.

Таблица 5

Содержание радия, урана и тория в морской воде, $г/см^3$
(по данным различных авторов)

Год	Ra · 10 ¹⁰	U · 10 ³	Th · 10 ³
1932	0,4—4,7	—	—
1935	—	2,0—2,2	—
1938	0,3—3,2	—	—
1939	0,7	0,15—1,6	0,5

держанию радия, урана и тория в различных рудах приведены в табл. 3 и 4 [6, с. 128 и 134].

В табл. 5 и 6 показано содержание природных радиоактивных элементов в морской воде и в глубоководных океанических осадках, а в табл. 7 — содержание радия и радона в природных водах.

Таблица 6

Содержание радия в
глубоководных океанических
осадках, $10^{-12} г/г$

Осадок	Ra
Красная глубоководная глина	11—52,6
Ил:	
радиоляриевый	13,1—50,3
глобигериновый	3,3—8,0
известковый	22,2
синий	1,5—3,1
Баренцева моря	0,4—0,99
Коралловый известняк	1,3—2,5
Железо-марганцовые конкреции	21,0—24,0

Характерная особенность большинства естественных минеральных и пресных источников — присутствие радона. Радон свободно мигрирует от места своего образования, растворяясь в природных водах, с которыми иногда уносится на большие расстояния. Количество растворенного радона в большинстве случаев во много раз превышает соответствующее равновесному состоянию с растворенным в них радием.

Содержание радона в значительном избытке по сравнению с содержанием радия наблюдается в большинстве вод, за исключением некоторых пластовых.

При выделении из вод твердых осадков радиоактивные элементы увлекаются ими в соответствии с их химической природой. Так, установлено, что с железом выпадают преимущественно изотопы тория (RdTh, RdAc), с сульфатными и карбонатными осадками — изотопы ра-

Содержание радия и радона в природных водах

Источник	Ra, 10^{-11} г/л	Радон, эман
Малаковка (Забайкалье, СССР)	7,4	994
Ухта (Коми АССР)	748,0	13,5
Вишнегорский (Урал, СССР)	0,1	176,0
Белокуриха (Алтай, СССР)	—	127,0
Ямкун (Забайкалье, СССР)	—	2002,0
Славяновский (Кавказ, СССР)	21,4	23,3
Исти-СУ № 18 (Закавказье, СССР)	37,0	2643,0
Джеты-Огуз (Киргизия, СССР)	6,0	1238,0
Мацеста (Краснодарский край, СССР)	5,1	0,7
Гаштейн (курорт Австрии)	15,0	—
Обершлем (Саксония)	6,0	—

Примечание. 1 эман— 10^{-10} кюри/л.

дия (Ra, MsTh, ThX, AcX). Прямых анализов на содержание в осадках изотопов полония не имеется. Однако, учитывая его высокую адсорбционную способность и склонность к образованию коллоидных осадков, можно предположить возможность образования крупных агрегатов—осадков, содержащих полоний и его материнское вещество $RaD \rightarrow RaE$. Концентрирование и накопление полония в них вполне реально в силу того, что процесс распада происходит непрерывно, а короткие периоды полураспада дочерних продуктов способствуют быстрому установлению радиоактивного равновесия.

Радиоактивные эманации, поступающие в атмосферу при диффузии их из рудоносных слоев, создают в воздухе повышенную ионизацию. Аналогичная загрязненность воздуха эманациями наблюдается в рудных шахтах и на предприятиях, занятых переработкой урановых и ториевых руд. Зная содержание эманаций в воздухе, можно подсчитать ожидаемое количество продуктов их распада, в том числе и короткоживущих изотопов полония.

Атмосфера, имеющая однородный химический состав до значительной высоты, представляет собой своеобразную коллоидную среду, в которой находятся во взвешенном состоянии мельчайшие пылинки, твердые и жидкие частицы, являющиеся центрами конденсации аэрозолей или коллоидных частиц. В табл. 8 представлено измене-

ние числа ядер конденсации на различных высотах, а в табл. 9 — вертикальное распределение торона и радона.

Таблица 8

Среднее число ядер конденсации в атмосфере на различных высотах

Высота, м	Среднее число ядер на 1 см ³	Высота, м	Среднее число ядер на 1 см ³
0—100	13 400	1500—2000	1 440
100—500	8 800	2000—2500	1 170
500—1000	32 500	2500—3000	640
1000—1500	2 540	3000—4000	340

Содержание радона в воздухе вблизи земной поверхности характеризуется следующими данными, *кюри/л*:

Почвенный воздух	$2 \cdot 10^{-10}$
Атмосферный воздух:	
над сушей	$1,2 \cdot 10^{-12}$
над океаном вблизи берегов	$1 \cdot 10^{-14}$
над океаном вдали от берегов	$1 \cdot 10^{-15}$

Содержание торона в атмосферном воздухе над сушей составляет $7 \cdot 10^{-14}$ *кюри/л*.

Таблица 9

Изменение содержания радона и торона в атмосферном воздухе с высотой

Высота, м	0,01	1	5	10	25	50	100	1000	7000
Содержание, % радона	100	95	—	87	—	—	69	38	7
торона	100	—	70	50	20	5	0,5	—	—

Радиоактивные эманации — радон, торон и актинон — поступают в атмосферу с поверхности почвы в результате газообмена между почвенным и атмосферным воздухом и переносятся воздушными течениями по горизонтальному и вертикальному направлениям, участвуя в общем турбулентном перемешивании атмосферного воздуха. Радиоактивность атмосферы не стоит в прямой связи с радиоактивностью горных пород, выходящих на поверхность. По В. И. Баранову [6], отношение концен-

траций эманации в атмосферном воздухе ε_0 и в почвенном воздухе на значительной глубине ε_∞ определяется отношением коэффициента диффузии эманации в почве K к коэффициенту турбулентного перемешивания атмосферы A :

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \sqrt{K/A}.$$

Коэффициент турбулентного перемешивания атмосферы меняется с высотой по закону, зависящему от аэрологических условий. Влияние турбулентного перемешивания на горизонтальное распространение эманации видно на рис. 2 [7].

Постоянное присутствие в воздухе и природных во-

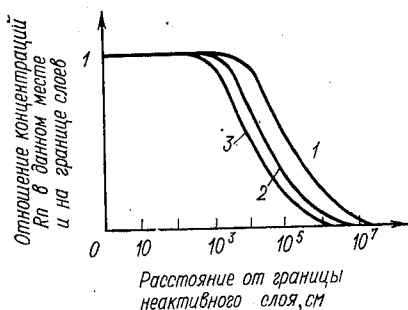


Рис. 2. Изменение концентрации радона для различных коэффициентов перемешивания и скоростей ветра:

1 — $A=10^2$, $v=1$ м/сек; 2 — $A=0,25$, $v=5$ м/сек; 3 — $A=1,60$, $v=10$ м/сек.

дочения создает определенный уровень природного радиоактивного загрязнения, который меняется в довольно широких пределах в зависимости от географических и метеорологических условий [8]. Полоний и его изотопы вносят существенный вклад в общую естественную радиоактивность природы. Присутствующие в природных средах изотопы полония участвуют в общем круговороте живой природы.

Средняя продолжительность нахождения продуктов распада радона в тропосфере составляет 20 суток. RaD (^{210}Pb), RaE (^{210}Bi) и ^{210}Po выпадают на поверхность земли вместе с осадками. Концентрация ^{210}Po в дождевой воде составляет в среднем 1,36 пкюри/л с колебаниями от 0,49 до 4,65 пкюри/л [9]. Присутствие ^{210}Po обнаружено в продуктах питания человека и животных. Результаты анализа некоторых продуктов питания на содержание ^{210}Po приведены в табл. 10 [10].

Скорость выпадения из атмосферы RaD (^{210}Pb) составляет в год 1,7 мкюри/км² [11]. Среднее отношение ^{210}Po :

**Конструкция ^{210}Po в различных пищевых продуктах,
пкюри/г [10]**

Объект исследования	Место сбора	Концентрация ^{210}Po
Трава (высушенная)	Великобритания	0,4—16,0
Сухой лишайник:		
<i>Caloplaca elegans</i>	Лапландия	6,6—8,1
<i>Cladonia alpestris</i>	Канада	3,5
Съедобные зеленые овощи	Великобритания	0,006—0,09
Морковь и картофель	"	0,001
Хлеб и злаки	"	0,001—0,007
Сухой молочный порошок	"	0,002—0,006
Мясо говяжье и баранье	"	0,003
Печень говяжья и баранья	"	0,004—0,1
Почки говяжьей и бараньи	"	0,048—0,27
Почки бараньи	Новый Уэльс	0,09—1,8
Верблюды (кость)	Иордания	1,1; 1,5
Олень (кость)	Шотландия	1,3
Съедобные моллюски	Великобритания (западное и восточное побережья)	0,4—0,9
Краб	Великобритания (южное побережье)	1,3; 1,4
Планктон	Тихий океан	2,0

$\text{RaD} \approx 0,1$. RaD обнаружен в почве различных районов ФРГ, его содержание составляет 1,8—15 *пкюри/г*. Присутствие RaD в минералах колеблется в широких пределах в зависимости от их состава и возраста. Свинец, выделенный из радиоактивных минералов, в основном состоит из смеси изотопов ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb в соотношении 4:3:7. Астон (1933 г.), используя масс-спектрометрический метод анализа, обнаружил в составе обыкновенного свинца присутствие изотопа ^{210}Pb (RaD) в количестве 0,08%. Следовательно, в природном свинце возможно образование ^{210}Po . Например, в работе [12] указывается на присутствие ^{210}Po в черновом висмуте, выделенном из руд месторождения касситерита SnO_2 . Содержание ^{210}Po в висмуте оказалось очень высоким, 10^{-6} *кюри/г*, что свидетельствует о присутствии в рудах урана и RaD . Содержание ^{210}Pb и ^{210}Po в различных природных образованиях представлено в табл. 11 [10].

Попадание ^{210}Po в атмосферу возможно, кроме естественного кругооборота — диффузии радона в атмосферу

из почвы, радиоактивного распада и выпадения продуктов распада на поверхность земли — также за счет аварийных случаев с ядерными реакторами [13] и при использовании полония в изотопных энергетических системах [14]. Отходы научно-исследовательских учреждений и производств, связанных с получением и применением полония, также являются источниками повышения радиоактивности среды.

Таблица 11

Содержание ^{210}Po и ^{210}Pb (RaD) в различных природных образованиях (по данным различных авторов [10, с. 7—9])

Природное образование	Содержание	
	^{210}Po	^{210}Pb
Почва различных районов ФРГ	—	1,8—15 пкюри/г
Глинистый песок	1,92—0,13 пкюри/г	Не определялось
Глина	2,05—0,12 пкюри/г	"
Перегонная почва	5,92—0,27 пкюри/г	"
Почва различных географических районов США	0,26—1,01* пкюри/г	"
Дождевая вода	0,2—0,4 пкюри/л	"
" "	0,49—4,65 пкюри/л	"
Питьевая вода	0,01—0,05 пкюри/л	"
То же в Японии	0,03—15 пкюри/л	"
" в Великобритании	1,3 пкюри/л	"

* Равновесие с ^{226}Ra нарушено, наличие полония объясняется присутствием ^{210}Pb .

Поведение радиоактивных элементов, и в том числе полония, в окружающей среде — предмет постоянного и тщательного исследования. Биологическое действие ^{210}Po изучается наиболее широко советскими и американскими учеными [15]. Радиологическая токсичность полония обусловлена высокой относительной биологической эффективностью его α -излучения.

3. ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОНИЯ

Источники получения полония могут быть разбиты на два вида: естественные радиоактивные элементы, присутствующие в природных рудных образованиях; искусственные радиоактивные элементы, образующиеся в ре-

зультате облучения нерадиоактивных элементов нейтронами или ускоренными частицами (дейтронами, протонами, ядрами гелия — α -частицами).

ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Накопление изотопов полония в природных условиях

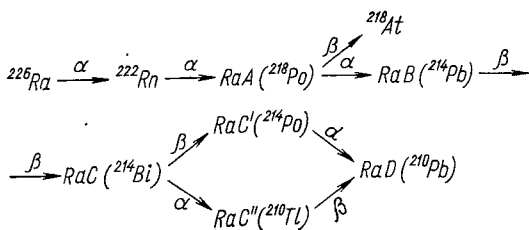
Изотопы полония, образующиеся в результате радиоактивного распада естественных радиоактивных элементов, накапливаются в различных природных образованиях: горных породах и минералах, атмосферном воздухе и в водах минеральных источников и открытых водоемов.

Короткоживущие изотопы полония, продукты распада радона, присутствующие в атмосферном воздухе, осаждаются на взвешенных аэрозолях и твердых частицах и являются источниками ионизации воздуха. В природных водах продукты распада радона растворяются в воде или осаждаются в илах и донных отложениях.

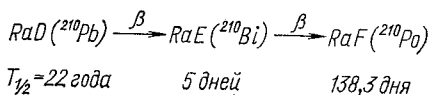
Концентрация короткоживущих изотопов полония в атмосферном воздухе соответствует концентрации радона, которая в среднем составляет 10^{-12} кюри/л для воздуха над сушей и 10^{-10} кюри/л для почвенного воздуха. Концентрация радона в воде минеральных источников достигает 10^{-7} кюри/л. Весовая концентрация ^{226}Ra находится в пределах $1 \cdot 10^{-12}$ — $7 \cdot 10^{-9}$ г/л.

Распространенность в природе ^{210}Po представляет интерес с точки зрения возможности получения его в больших количествах. Радиоактивные руды, содержащие уран, в течение длительного времени были единственным источником получения полония, а также выделения его материнского элемента — RaD . Содержание ^{210}Po в минералах и рудах в равновесии с ураном составляет $\sim 7 \cdot 10^{-11}$ г/г, содержание RaD — $4 \cdot 10^{-9}$ г/г.

Образование RaD при распаде радия или радона происходит по схеме



Образование полония при распаде RaD идет через промежуточный дочерний элемент RaE (^{210}Bi) по схеме.



Накопление полония в препаратах радия и радона

RaD и полоний накапливаются в старых препаратах радия и радона, находившихся длительное время в запаянных сосудах и ампулах. Количество накопившихся элементов определяется временем, прошедшим после запайки и необходимым для установления равновесия. Продукты распада радона в виде твердых частиц осаждаются на стенки сосудов, образуя «активный налет». В составе активного налета находятся изотопы полония (RaA, RaC', RaF), висмута (RaC, RaE), свинца (RaB, RaD, RaG), таллия (RaC'') и астат (At). После распада короткоживущих изотопов в составе активного налета остаются RaD, RaF и RaG (^{206}Pb) — нерадиоактивный изотоп свинца, продукт конечного превращения ряда урана — радия.

В работах И. и Ф. Жолио-Кюри по открытию искусственной радиоактивности использовался этот путь получения полония для приготовления α -излучающих препаратов.

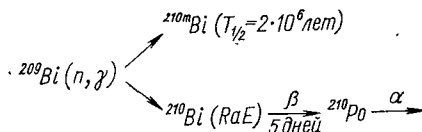
ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Кроме изотопов полония природного происхождения в настоящее время получено много искусственных его изотопов при облучении тяжелых элементов нейтронами, ускоренными частицами (d , p , α) и ионами. Физические свойства искусственных изотопов полония и реакции их образования приведены в табл. 24 (см. с. 41).

Реакция взаимодействия нейтронов с веществом по типу (n , γ) позволяет осуществить синтез изотопов практически всех элементов периодической таблицы. ^{210}Po также можно синтезировать при облучении нейтронами ^{209}Bi . Возможность осуществления синтеза изотопов определяется наличием установок нейтронного излучения или ускорителей ионов и тяжелых частиц (d , p , α) и чистой стартовой материалов.

Получение ^{210}Po облучением природного висмута нейтронами

Для искусственного получения ^{210}Po используется (n, γ) -реакция при облучении природного висмута:



Сечение реакции синтеза полония $\sigma = 15$ мбарн. Накопление полония в зависимости от плотности потока нейтронного излучения и времени облучения показано на рис. 3. Как видно из рисунка, концентрация полония возрастает с увеличением плотности потока нейтронов и времени облучения, достигая десятков граммов на 1 т ^{209}Bi . Оптимальным временем облучения является 150—200 суток, после чего кривая роста замедляется и количество полония становится близким к равновесному.

Расчет накопления равновесного полония (в мкюри/1 г Bi) при облучении ^{209}Bi) ведется по уравнению

$$A = F\sigma N/M \cdot 3,7 \cdot 10^7,$$

где F — плотность потока нейтронов; σ — сечение активации нейтронами (15 мбарн); N — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$; M — атомный вес висмута.

Облучение тяжелых элементов ускоренными частицами и ионами

Развитие современной ускорительной техники привело к осуществлению реакций взаимодействия ускоренных частиц и ионов с атомами тяжелых элементов. При

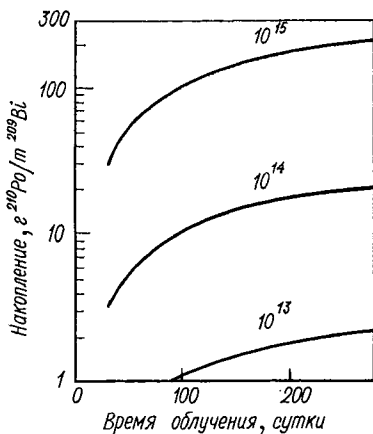


Рис. 3. Накопление ^{210}Po при плотности потока нейтронов 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} нейтрон/(см²·сек).

Таблица 12

Сечения реакций синтеза ^{208}Po , *мбарн*, в зависимости от энергии частиц, *Мэв*,
(по данным различных авторов)

E_α	1956 г. [16]			1958 г. [17]		1949 г. [18]		1956 г. [19]		1967 г. [20]	
	$^{206}\text{Pb} (\alpha, 2n)$	$^{207}\text{Pb} (\alpha, 3n)$	$^{208}\text{Pb} (\alpha, 4n)$	$^{209}\text{Bi} (d, 3n)$				$^{209}\text{Bi} (p, 2n)$			
	σ			E_d	σ	E_d	σ	E_p	σ	E_p	σ
20	2			12,1	1,0	13,1	10	9,74	0,065	12	90±8
21	10			13,2	4,1	13,3	20	9,87	0,25	18	530±45
22	47			14,0	11	14,0	30	10	120	23	937±80
23	137			15,4	138	14,5	50	15	650	29	422±36
24	290			18,1	610	14,8	70	19	1600	54	74±6
25	480			18,4	647	15,1	100	20	960	84	41,5±4
26	610			19,3	780	15,5	150	25	390	90	31,6±3
27	720	5		19,8	870	15,8	190	30	130		
28	830	8		20,0	846	16,0	240	35	100		
29	930	14		20,9	974	16,3	270	40	980		
30	1010	40		21,2	1001	16,5	310				
31	1050	120		21,5	1050	16,7	360				
32	1040	280				17,0	410				
33	940	510				17,2	460				
34	770	730				17,4	510				
35	580	930				17,7	550				
36	430	1080				17,9	590				
37	310	1200	20			18,1	640				
38	220	1290	30			18,3	660				
39	180	1350	50			18,5	710				
40	160	1350	140			18,7	750				
41	150	1300	280								
42	140	1190	440								
43	110	1050	630								
44	90	880	830								
45	80	720	1010								
46	70	590	1170								
47	80	490	1250								

облучении тяжелых изотопов ^{209}Bi , ^{206}Pb , ^{204}Pb , ^{185}Re , ^{197}Au и других синтезировано большое количество изотопов полония, среди которых имеются долгоживущие — ^{208}Po и ^{209}Po , представляющие интерес для изучения химии этого элемента, структурных свойств металла и его физических характеристик.

Синтез изотопов ^{208}Po идет под действием ускоренных частиц по реакциям: $^{206}\text{Pb} (\alpha, 2n) ^{208}\text{Po}$ (кривая 1 на рис. 4); $^{207}\text{Pb} (\alpha, 3n) ^{208}\text{Po}$ (кривая 2); $^{208}\text{Pb} (\alpha, 4n) ^{208}\text{Po}$ (кривая 3); $^{209}\text{Bi} (d, 3n) ^{208}\text{Po}$ (кривая 4); $^{209}\text{Bi} (p, 2n) ^{208}\text{Po}$ (кривая 5). Энергетические характеристики реакций синтеза приведены в табл. 12.

Синтез ^{209}Po происходит под действием ускоренных частиц α , d , p и идет по реакциям: $^{208}\text{Pb} (\alpha, 3n) ^{209}\text{Po}$ (кривая 1 на рис. 5); $^{209}\text{Bi} (d, 2n) ^{209}\text{Po}$ (кривая 2);

Таблица 13

Сечения реакций синтеза ^{209}Po , мбарн, в зависимости от энергии частиц, Мэв (по данным различных авторов)

1959 г. [17]		1956 г. [17a]		1956 г. [16]	
$^{209}\text{Bi} (d, 2n)$		$^{209}\text{Bi} (p, n)$		$^{208}\text{Pb} (\alpha, 3n)$	
E_α	σ	E_p	σ	E_α	σ
7,7	9,1	6,36	1,4	30,3	0
8,8	45	7,68	15,6	31,0	300
9,9	116	8,84	47	31,6	700
10,1	140	9,49	81	32,9	400
10,9	224	9,74	103	34,1	800
11,8	315	9,87	99	34,7	800
12,1	322			35,9	1100
12,6	430			37,1	900
12,9	434			38,2	900
13,2	499			39,3	1000
13,6	600			40,3	1100
14,0	577			41,4	800
14,6	545			42,4	1000
15,4	540			43,4	700
16,4	529			44,4	500
17,2	379			45,3	800
18,1	297			46,2	600
19,0	271			47,1	500
19,3	209				
19,6	250				
20,0	165				
20,2	156				
20,7	148				
21,0	133				
21,2	124				
21,4	70				

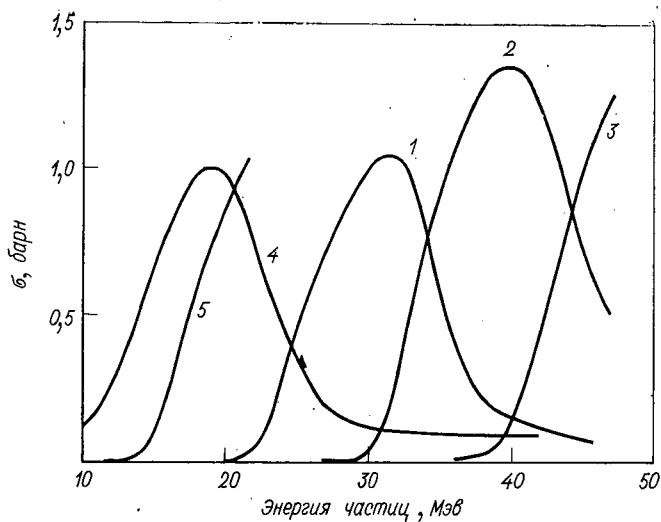


Рис. 4. Сечение реакций синтеза ^{208}Po в зависимости от энергии частиц α , d , p . Обозначения кривых см. в тексте.

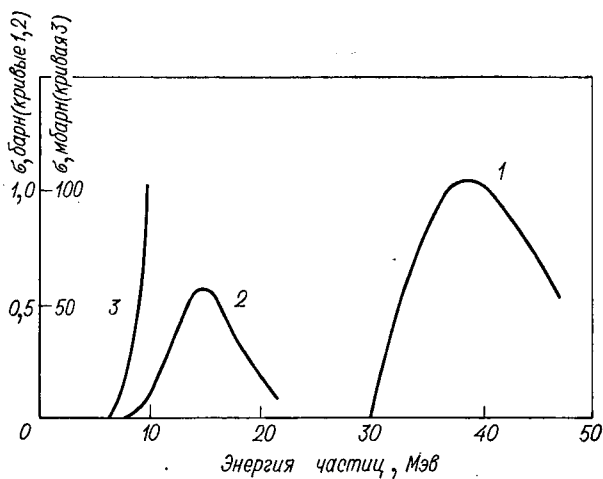


Рис. 5. Сечение реакций синтеза ^{209}Po в зависимости от энергии частиц α , d , p . Обозначения кривых см. в тексте.

Сечение реакций синтеза изотопов полония $^{205-210}\text{Po}$

Реакция	Сечение, мбарн	Энергия ча- стицы, Мэв	Литература
$^{209}\text{Bi} (d, n) ^{210}\text{Po}$	34	18,4	[17]
$^{209}\text{Bi} (d, 2n) ^{209}\text{Po}$	577	14,0	[17]
$^{209}\text{Bi} (d, 3n) ^{208}\text{Po}$	1050	21,5	[17]
$^{209}\text{Bi} (p, 2n) ^{208}\text{Po}$	1000	19	[19]
$^{209}\text{Bi} (p, 3n) ^{207}\text{Po}$	810	30	[19]
$^{209}\text{Bi} (p, 4n) ^{206}\text{Po}$	1150	39	[19]
$^{209}\text{Bi} (p, 5n) ^{205}\text{Po}$	800	50	[19]
$^{206}\text{Pb} (\alpha, 2n) ^{208}\text{Po}$	1050	31	[16]
$^{206}\text{Pb} (\alpha, 3n) ^{207}\text{Po}$	1380	37	[16]
$^{206}\text{Pb} (\alpha, 4n) ^{206}\text{Po}$	1270	47,5	[16]
$^{207}\text{Pb} (\alpha, n) ^{210}\text{Po}$	106	22	[16]
$^{207}\text{Pb} (\alpha, 3n) ^{208}\text{Po}$	1350	39	[16]
$^{208}\text{Pb} (\alpha, 2n) ^{210}\text{Po}$	1010	30	[16]

$^{209}\text{Bi} (p, n) ^{209}\text{Po}$ (кривая 3). Энергетические характеристики синтеза приведены в табл. 13.

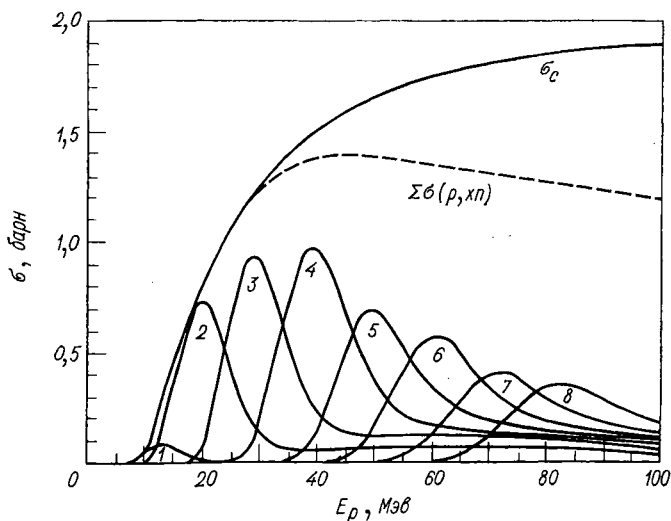


Рис. 6. Зависимость сечений (p, xn) -реакций на ^{209}Bi от энергии протонов:

σ_c — геометрическое сечение; $\Sigma\sigma(p, xn)$ — сумма сечений реакции; кривые 1—8 соответствуют сечениям синтеза реакций $^{209}\text{Bi}(p, xn)^{210-x}\text{Po}$, где $x=1\div 8$,

Сечения реакций синтеза легких изотопов полония
^{197—199}Po, *мбарн* [20]

$E_p, \text{ Мэв}$	$^{209}\text{Bi} (p, 13n)^{197}\text{Po}$	$^{209}\text{Bi} (p, 12n)^{198}\text{Po}$	$^{209}\text{Bi} (p, 11n)^{199}\text{Po}$
104			0
106			$1,5 \pm 0,7$
110			$8,6 \pm 4$
120		0	$20,6 \pm 7$
125		3 ± 4	$23,2 \pm 7,5$
128,8		6 ± 2	19 ± 7
133	0	10 ± 4	25 ± 8
144	4 ± 2	17 ± 7	28 ± 7
157	7 ± 4	20 ± 8	28 ± 7

Максимальные сечения для получения изотопов полония с массами 205—210 даны в табл. 14. На рис. 6—8 приведены результаты различных работ, характеризующие зависимость сечения реакций на ^{209}Bi от энергии частиц.

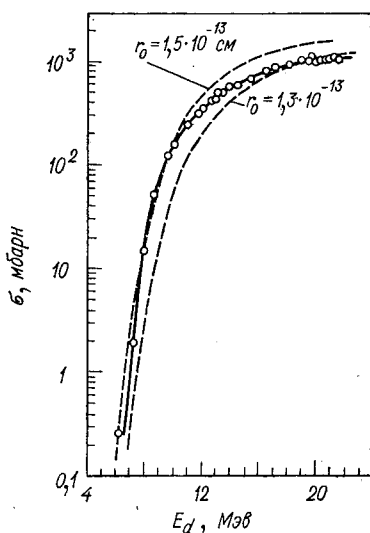


Рис. 7. Зависимость полного сечения реакции на ^{209}Bi от энергии дейтронов:

Сплошная и пунктирные кривые — расчетные данные для различных радиусов (r_0) ядра; точки — экспериментальные результаты.

Сечение синтеза легких изотопов полония с массами 197—205 представлены в табл. 15—17.

Графическое сопоставление экспериментальных данных, приведенных в таблицах, с теоретическими показано на рис. 9. На рис. 10 и 11 даны относительные выходы изотопов полония по реакциям:
 $^{187}\text{Re} (^{19}\text{F}, xn) ^{206-x}\text{Po} (x = 7 \div 8); ^{185}\text{Re} (^{19}\text{F}, xn) ^{204-x}\text{Po} (x = 7 \div 10); ^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, xn) ^{205-x}\text{At} \xrightarrow{33} ^{205-x}\text{Po}.$

Были получены весовые количества долгоживущих изотопов полония: ^{208}Po ($T_{1/2} = 2,93$ года) и ^{209}Po (103 года). Так как эти два изотопа представляют наибольший прак-

Сечения реакций синтеза легких изотопов полония
 $^{200-202}\text{Po}$, мбарн

E_p , Мэв	$^{209}\text{Bi} (p, 10n)^{200}\text{Po}$	$^{209}\text{Bi} (p, 9n)^{201}\text{Po}$	$^{209}\text{Bi} (p, 8n)^{202}\text{Po}$
72			0
75			62 ± 10
80			175 ± 18
84		24 ± 4	220 ± 26
90		66 ± 12	180 ± 20
95	0	80 ± 16	137 ± 15
97	8 ± 3	85 ± 8	
104	$31,8 \pm 6$	84 ± 8	85 ± 11
106	35 ± 3	73 ± 15	82 ± 11
110	60 ± 12	72 ± 15	71 ± 10
116	57 ± 11	53 ± 10	71 ± 10
120	48 ± 10		$57,5 \pm 7$
128,8	43 ± 8	$45,5 \pm 9$	
133	44 ± 8	40 ± 8	53 ± 6
144	39 ± 8	36 ± 7	50 ± 10
157	42 ± 8		52 ± 6

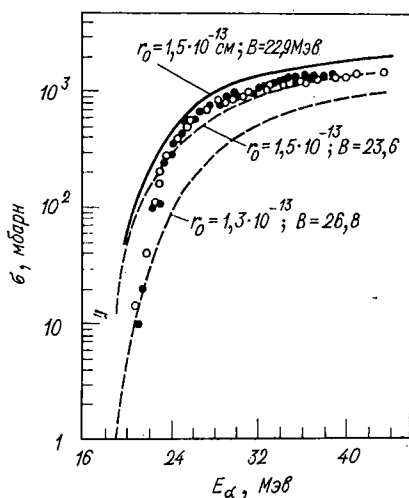


Рис. 8. Зависимость полного сечения реакции на ^{209}Bi от энергии α -частиц: Сплошная и пунктирные кривые — расчетные данные для различных радиусов (r_0) ядра и кулоновских барьеров (B); точки \circ и \bullet — экспериментальные результаты, полученные различными авторами.

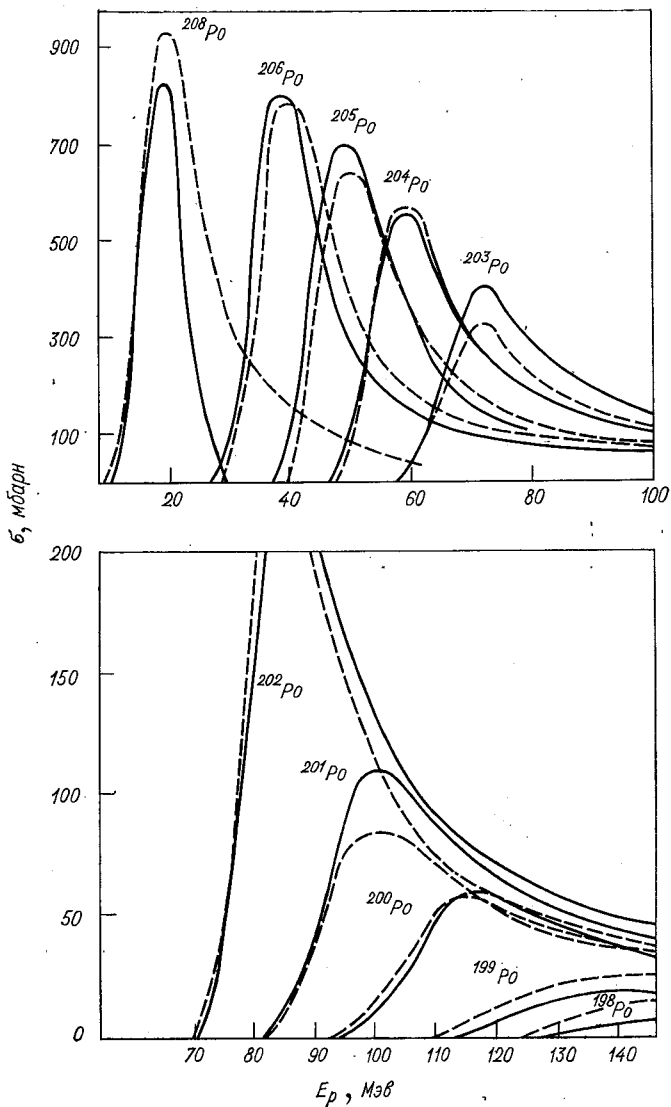


Рис. 9. Экспериментальные (пунктирные кривые) и теоретические (сплошные) значения сечений синтеза изотопов полония по реакциям $^{209}Bi(p, xn)Po$.

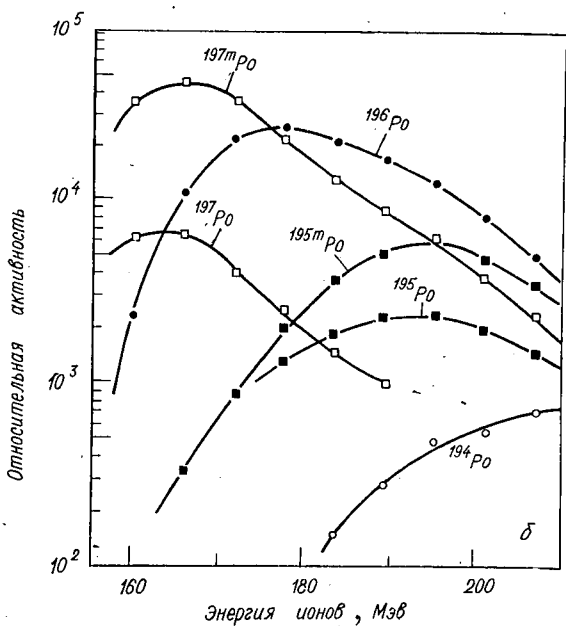
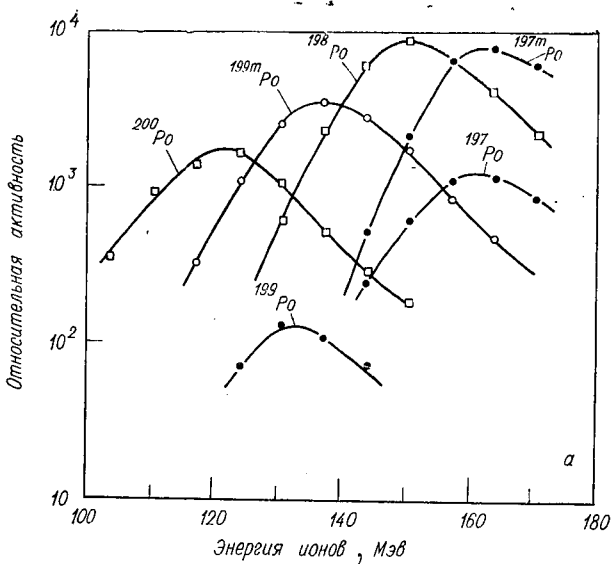


Рис. 10. Относительная активность, характеризующая выход изотопов полония с массовыми числами 194—197 на ^{185}Re по реакции $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, xn) ^{205-x}\text{At} \rightarrow ^{205-x}\text{Po}$, в зависимости от энергии ионов ^{20}Ne :

а — энергия ионов 100—160 Мэв; б — энергия ионов 160—250 Мэв.

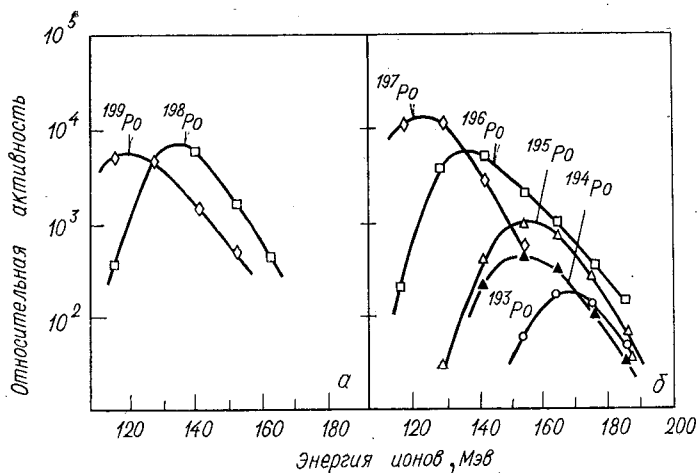


Рис. 11. Относительная активность, характеризующая выход изотопов полония с массовыми числами 193—199, в зависимости от энергии ионов ^{19}F . Реакции:
 а — $^{187}\text{Re} + ^{19}\text{F}$; б — $^{185}\text{Re} + ^{19}\text{F}$.

тический интерес, в табл. 12—14 и на рис. 12 и 13 приведены наиболее полные их характеристики. На рис. 4 представлена зависимость сечения реакции синтеза ^{208}Po от энергии частиц. Как видно, сечения акти-

Таблица 17

Сечения реакций синтеза легких изотопов полония
 $^{203} - ^{205}\text{Po}$, мбарн

E_p , Мэв	$^{209}\text{Bi}(p, 7n)^{203}\text{Po}$	$^{209}\text{Bi}(p, 6n)^{204}\text{Po}$	$^{209}\text{Bi}(p, 5n)^{205}\text{Po}$
41			58 ± 7
44			330 ± 50
47			550 ± 80
52			615 ± 90
56,5			565 ± 85
63		550 ± 85	270 ± 40
66	167 ± 25		
72	280 ± 45	250 ± 40	
76	312 ± 48	185 ± 30	120 ± 18
81	200 ± 30	190 ± 30	134 ± 20
92	130 ± 20		
110	74 ± 11		62 ± 9
144	36 ± 6		40 ± 6

вации ускоренными частицами очень малы, поэтому для обеспечения максимального выхода исследуемого изотопа необходимо, чтобы паразитический захват нейтронов облучаемыми мишенями был как можно меньше. Кроме

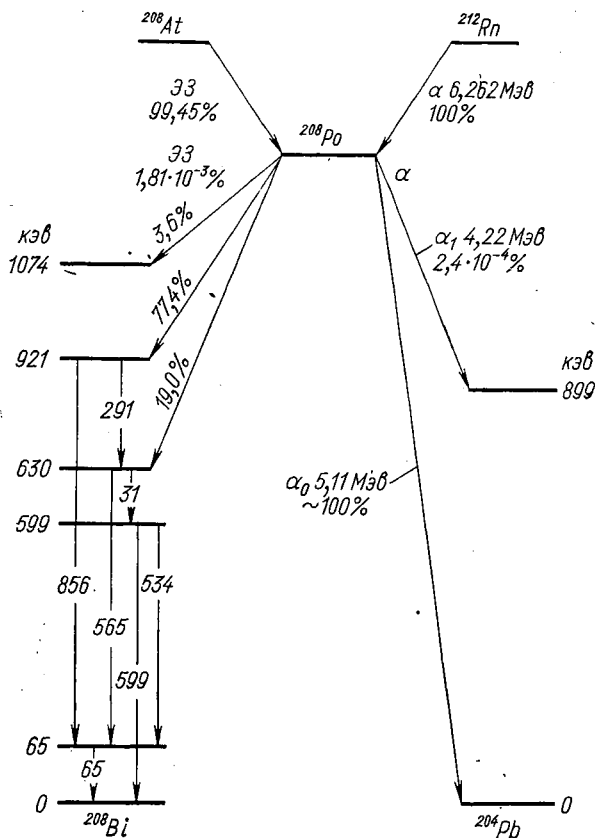


Рис. 12. Схема распада ^{208}Po .

того, свойства синтезированного изотопа изучаются непосредственно на мишени, поэтому присутствие посторонних активированных примесей нежелательно. В тех же случаях, когда синтезированный элемент выделяется из материала мишени химическими методами, необходимо его экспрессное выделение (для короткоживущих изотопов) с высокой степенью очистки от примесей, и в первую очередь от активированных. Наличие среди

активированных примесей изотопов, испускающих при распаде γ -излучение, усложняет технику эксперимента. В связи с перечисленными трудностями к металлам-мишеням предъявляются высокие требования по чистоте.

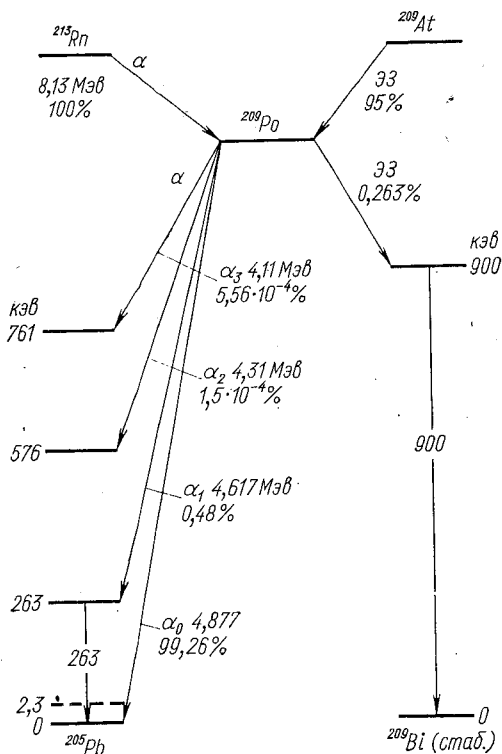


Рис. 13. Схема распада ^{209}Po .

Так, при изготовлении мишеней — стержней металла из висмута для нейтронного облучения применяется металл высокой степени чистоты: Bi — 99,9%; $\text{As} < 10^{-5}\%$; $\text{Fe} < 10^{-3}\%$; $\text{Pb} < 10^{-1}\%$; $\text{Sb} < 10^{-5}\%$ и $\text{Ag} < 10^{-5}\%$ [21].

Особые требования предъявляются к изготовлению мишеней для синтеза изотопов под действием ускоренных заряженных частиц. Во многих случаях необходимо применение обогащенных изотопов. Характеристика материалов мишеней для синтеза изотопов полония приведена в табл. 18.

Материалы мишеней для синтеза изотопов полония

Элемент	Вещество	Изотопный состав, %	Способ получения	Количество, доступное для получения
W	Природный (стабилен)		Из вольфрамовых руд	Неограниченное
	Обогащенные:		Электромагнитное разделение	Доли грамма
	^{182}W (стабилен)		То же	"
	^{183}W "		"	"
	^{184}W "		"	"
Re*	^{186}W "		"	"
	^{180}W "		"	"
	^{185}Re "	$96,7^{185}\text{Re}$	"	"
		$3,3^{187}\text{Re}$		
	^{187}Re ($T_{1/2} = 5 \cdot 10^{10}$ лет)	$99,2^{187}\text{Re}$	"	"
Pt*		$0,8^{185}\text{Re}$		
	^{194}Pt (стабилен)	$57,2^{194}\text{Pt}$	Электромагнитное разделение	Граммы
		$34,2^{195}\text{Pt}$		
		8^{196}Pt		
		$0,4^{198}\text{Pt}$		
		$0,2^{192}\text{Pt}$		
Au		$0,05^{190}\text{Pt}$		
	^{196}Pt (стабилен)		То же	"
	Естественный ^{197}Au ($T_{1/2} > 3 \cdot 10^6$ лет)	—	Из золотосодержащих руд	Неограниченное

Элемент	Вещество	Изотопный состав, %	Способ получения	Количество, доступное для получения
Pb**	Природный Pb (стабилен)	1,5 ²⁰⁴ Pb; 23,6 ²⁰⁶ Pb; 22,6 ²⁰⁷ Pb; 52,3 ²⁰⁸ Pb	Из свинцовых руд	Неограниченное
	Обогащенные:			
	²⁰⁴ Pb (стабилен)	35 ²⁰⁴ Pb	Электромагнитное разделение	Доли грамма
	²⁰⁶ Pb "	99 ²⁰⁶ Pb	То же	"
	²⁰⁷ Pb "	до 75 ²⁰⁷ Pb	"	"
	²⁰⁸ Pb "	90 ²⁰⁸ Pb	"	"
	Радиогенный ²⁰⁶ Pb (стабилен)	88 ²⁰⁶ Pb	Из урановых руд	Грамм
Pb	Природный Bi (стабилен)	100 ²⁰⁹ Bi	Из висмутовых руд	Неограниченное
Ra	²²⁶ Ra ($T_{1/2} = 1620$ лет)	100 ²²⁶ Ra	Из урановых руд	Грамм
Th	Естественный Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет)	Содержание ²³⁰ Th зависит от сорта руды, остальное ²³² Th	Из ториевых руд Из урановых руд	Неограниченное Грамм
	²³⁰ Th ($T_{1/2} = 8 \cdot 10^4$ лет)	90—100 ²³⁰ Th	Электромагнитное разделение	Миллиграммы

* Изотопные составы мишеней по данным работы [22].

** Изотопные составы мишеней по данным работы [23].

4. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ ПОЛОНИЯ

Полоний — первый радиоактивный элемент, открытый Марией и Пьером Кюри, и первый из тяжелых элементов, у которого не обнаружено устойчивого изотопа. ^{210}Po идентифицирован по виду излучения, энергии и скорости его распада. Радиоактивный распад ^{210}Po происходит с испусканием α -частиц с энергией 5,3 Мэв и сопровождается γ -излучением. Выход составляет $1,1 \cdot 10^{-5}$ γ -кванта на один акт распада; $T_{1/2} = 138,3$ дня.

В настоящее время известно более 30 изотопов полония, обнаруженных в природных образованиях и полученных искусственным путем при облучении тяжелых атомов нейтронами, ускоренными частицами и ионами.

^{210}Po — первый из изотопов полония, полученных искусственным путем. В 1935 г. Ферми и др. [24] осуществили реакцию на природном изотопе ^{209}Bi под действием нейтронов с образованием изотопа ^{210}Bi (RaE), при β -распаде которого образуется ^{210}Po . При облучении тяжелых металлов (Bi, Pb, Au, Re и др.) ускоренными частицами (α , d , p) с энергией 60—150 Мэв получены другие изотопы полония и среди них долгоживущие — ^{208}Po и ^{209}Po . Изотопы с массовыми числами 204, 206, 208, 211 обнаружены при облучении ^{238}U ионами ^{20}Ne и ^{40}Ar [25]. Массовые числа известных изотопов полония лежат в пределах 193—218. Все изотопы радиоактивны и большей частью являются α -излучателями. Периоды полураспада их различны — от $3 \cdot 10^{-7}$ сек (^{212}Po) до 103 лет (^{209}Po). Энергия α -излучения изотопов полония составляет от 4,88 до 11,65 Мэв.

Некоторые изотопы полония имеют простой спектр α -излучения, другие изотопы, и в первую очередь изотопы с очень малыми периодами полураспада, распадаются с испусканием α -частиц сложного спектра. Например, ^{214}Po ($T_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ сек) испускает α -частицы неоднородного состава. При малой относительной интенсивности (10^{-4}) на 10^6 α -частиц с пробегом 7,683 см испускается 22 частицы с пробегом 9 см и три частицы с пробегом 10 см. В настоящее время считается установленным существование сложного α -спектра (тонкая структура) для большинства α -излучателей. Это объясняется тем, что образующееся при распаде ядро находится в возбужденном состоянии и α -переход осуществляется на

различные уровни конечного ядра. Переход возбужденного ядра в основное состояние сопровождается γ -излучением, энергия которого соответствует разности между энергиями α -распада, связанного с образованием основного уровня ядра, и α -распада с образованием возбужденного уровня.

Физические свойства долгоживущих изотопов полония с массами 210, 209, 208 приведены в табл. 19. В табл. 20 даны физические свойства изотопов полония природных радиоактивных семейств и изотопа ^{213}Po — се-

Таблица 19

Физические свойства изотопов полония с массами 210, 209, 208

Свойство	^{210}Po	^{209}Po	^{208}Po
Период полураспада	138,3 дня	103 года	2,93 года
Постоянная распада, <i>сек</i>	$5,7996 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-10}$	$7,48 \cdot 10^{-9}$
Средняя продолжительность жизни, годы	0,548	149	4,23
Энергия α -частиц, <i>Мэв</i>	5,305	4,877	5,10
Полная энергия распада, <i>Мэв</i>	5,403	4,95	5,20
Количество полония в равновесии с 1 г Ra, г	$2,24 \cdot 10^{-4}$	—	—
Удельная активность, <i>кюри/г</i>	$4,464 \cdot 10^3$	11,9	420
Тепловая мощность, <i>вт/г</i>	144	0,63	14
Пробег α -частиц в воздухе при 760 мм рт. ст. и 0 °С, см	3,8	3,3	3,6
Скорость α -частиц, <i>см/сек</i>	$1,597 \cdot 10^9$	$1,53 \cdot 10^9$	$1,57 \cdot 10^9$
Образование ионов в воздухе: при 760 мм рт. ст. и 0 °С, пар ионов/ α -частица	$1,50 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$	$1,43 \cdot 10^5$
Энергия γ -излучения (выход, %), <i>Мэв</i>	0,803 (0,0011%)	0,261 (0,4%) 0,263	
Энергия ЭЗ (выход, %), <i>Мэв</i>	—	0,91 (0,5%)	0,285 (0,003%) 0,60 (0,006%)

Физические свойства изотопов полония природного происхождения с массами 218, 214, 215, 211, 216, 212 и искусственного с массой 213

Свойство	Семейство урана—радия		Семейство актиноурана		Семейство тория		Семейство нептуния
	^{218}Po	^{214}Po	^{215}Po	^{211}Po	^{216}Po	^{212}Po	^{213}Po
Период полураспада	3,05 мин	$1,5 \cdot 10^{-4}$ сек	$1,83 \cdot 10^{-3}$ сек	0,52 сек	0,158 сек	$3 \cdot 10^{-7}$ сек	$4,2 \cdot 10^{-6}$ сек
Средняя продолжительность жизни, сек	264	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$	0,752	0,228	$4,33 \cdot 10^{-7}$	$6,07 \cdot 10^{-6}$
Энергия α -частиц, Мэв	5,9982	7,69	7,38	7,45	6,777	8,78	8,377
Полная энергия распада, Мэв	6,11	7,83	7,52	7,59	6,90	—	8,51
Пробег α -частиц, см: в воздухе в водороде	4,83	6,92	6,53	6,59	5,602	8,166	—
	21,30	32,45	—	—	—	—	—
Скорость α -частиц, см/сек	$1,69865 \cdot 10^9$	—	—	$1,8911 \cdot 10^9$	$1,8054 \cdot 10^9$	$2,05 \cdot 10^9$	—
Образование ионов в воздухе, пар ионов/ α -частица	$1,674 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,28 \cdot 10^5$	—	$2,09 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^9$	—

**Энергия, интенсивность и скорость α -частиц
 ^{214}Po (RaC') [23]**

Энергия, кэв	Интенсивность излу- чения, %	Абсолютная ско- рость, 10^9 см/сек	Средний пробег в воздухе, см
7 687	100	1,922	6,87
8 286	$4 \cdot 10^{-5}$	1,995	Нет данных
8 948	$5 \cdot 10^{-5}$	2,0729	"
9 075	$2,2 \cdot 10^{-3}$	2,0876	"
9 323	$4 \cdot 10^{-5}$	2,1157	"
9 499	$1,4 \cdot 10^{-4}$	2,1356	"
9 668	$4 \cdot 10^{-5}$	2,1543	"
9 790	$1,1 \cdot 10^{-4}$	2,1678	"
9 916	$4 \cdot 10^{-5}$	2,1817	"
10 085	$1,7 \cdot 10^{-4}$	2,2001	"
10 157	$4 \cdot 10^{-5}$	2,2079	"
10 337	$1,1 \cdot 10^{-4}$	2,2274	"
10 518	$2 \cdot 10^{-5}$	2,2466	11,47

**Гамма-спектр ^{214}Po (RaC')
Интенсивность уровня (I) с энергией 2204 кэв
принята за единицу**

1958 г. [26]		1966 г. [27]		1967 г. [28]		1961 г. [29]	
E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I
1120	316			1120	2,08	1120 ± 2	$3,95 \pm 0,8$
						1148 ± 2	$0,40 \pm 0,08$
1155	0,34			1150	0,69	1155 ± 2	$0,82 \pm 0,16$
1207	0,11	1207	0,09	1220	0,22	1208 ± 2	$0,12 \pm 0,025$
1238	1,15	1238	0,53	1240	0,61	1238 ± 2	$1,36 \pm 0,27$
1281	0,32	1281	0,24	1280	0,26	1281 ± 2	$0,36 \pm 0,07$
				1287	0,1		
		1340	0,02	1315	0,12		
						1320 ± 2	$0,08 \pm 0,016$
		1326	0,07	1333	0,2		
				1342	0,04		
1378	0,91	1378	0,71	1380	0,78	1378 ± 2	$0,95 \pm 0,1$
						1385 ± 2	$0,20 \pm 0,02$
						1402 ± 2	$0,38 \pm 0,04$
1403	0,77	1407	0,49	1407	0,48	1408 ± 2	$0,68 \pm 0,07$
		1438	0,03	1440	0,05		
				1458	0,03		
		1470	0,05	1475	0,03	1480 ± 2	$0,02 \pm 0,04$
1509	0,42	1509	0,43	1510	0,33	1510 ± 2	$0,46 \pm 0,05$
						1539 ± 2	$0,10 \pm 0,01$

1958 г. [26]		1966 г. [27]		1967 г. [28]		1969 г. [29]	
E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I
1541	0,16	1541	0,15	1540	0,13	1544 \pm 2	0,076 \pm 0,008
1583	0,21	1583	0,22	1585	0,14	1584 \pm 2	0,16 \pm 0,02
						1595 \pm 2	0,066 \pm 0,007
1605	0,07	1606	0,13	1600	0,10	1599 \pm 2	0,072 \pm 0,007
				1638	0,07	1636 \pm 2	0,02 \pm 0,007
1668	0,20	1661	0,22	1662	0,20	1661 \pm 2	0,21 \pm 0,02
		1681	0,17	1685	0,09	1685 \pm 2	0,046 \pm 0,005
1728	0,45			1730	0,58	1730 \pm 2	0,58 \pm 0,06
1764	3,11	1764	3,11	1764	3,0	1764 \pm 2	3,15 \pm 0,32
				1810	0,08	1839 \pm 2	0,064 \pm 0,007
1848	0,39	1849	0,56	1850	0,52	1848 \pm 2	0,41 \pm 0,04
1862	0,15			1880	0,04	1873 \pm 2	0,042 \pm 0,004
						1890 \pm 2	0,010 \pm 0,002
1900	0,08	1905	0,07	1900	0,05	1896 \pm 2	0,024 \pm 0,003
		1950	0,02	1935	0,01	1935 \pm 2	0,005 \pm 0,001
		1970	0,02	1963	0,007		
				1985	0,005		
						2011 \pm 2	0,008 \pm 0,001
2017	0,02	2017	0,05	2020	0,015	2022 \pm 2	0,007 \pm 0,0001
		2051	0,02	2055	0,025	2053 \pm 2	0,015 \pm 0,002
						2084 \pm 2	0,003 \pm 0,001
2090	0,02	2091	0,06	2090	0,04	2090 \pm 2	0,009 \pm 0,001
						2111 \pm 2	0,016 \pm 0,004
2117	0,26	2117	0,22	2120	0,26	2110 \pm 2	0,236 \pm 0,025
				2150	0,025	2148 \pm 2	0,001
						2161 \pm 2	0,001
						2193 \pm 2	0,010 \pm 0,003
2204	1,00	2204	1,00	2204	1,00	2204 \pm 2	1,00
				2250	0,027		
				2270	0,015	2265 \pm 2	0,003 \pm 0,001
						2284 \pm 2	0,002 \pm 0,001
2297	0,08	2293	0,07	2292	0,062	2293 \pm 2	0,059 \pm 0,006
						2313 \pm 2	0,002 \pm 0,001
				2330	0,008	2332 \pm 2	0,005 \pm 0,001
				2350	0,005	2368 \pm 2	0,003 \pm 0,001
						2378	0,006 \pm 0,001
2410	0,03			2373	0,005		
2446	0,30	2437	0,27	2440	0,32	2448 \pm 2	0,304 \pm 0,030
		2458	0,032				
				2480	0,004	2482 \pm 3	0,0015 \pm 0,0005
						2505 \pm 3	0,0017 \pm 0,0005
						2531 \pm 3	0,0013 \pm 0,0005
		2550	0,004				
		2612	0,001			2662 \pm 3	0,001

1958 г. [26]		1966 г. [27]		1967 г. [28]		1969 г. [29]	
E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I	E_{γ} , кэв	I
		2680	0,007	2687	0,007	2693 \pm 3	0,0066 \pm 0,0010
		2716	0,0014			2720 \pm 3	0,0006 \pm 0,0002
		2766	0,006	2756	0,006	2768 \pm 3	0,0052 \pm 0,0010
				2767	0,002	2786 \pm 3	0,0014 \pm 0,0005
						2828 \pm 3	0,0009 \pm 0,0003
						2448 \pm 3	0,0002 \pm 0,0001
		2870	0,005	2865	0,0026	2879 \pm 3	0,0017 \pm 0,0003
						2893 \pm 3	0,0012 \pm 0,0003
				2895	0,003	2920 \pm 3	0,0027 \pm 0,0005
		2940	0,004	2955	0,0023	2978 \pm 3	0,0027 \pm 0,0005
		3010	0,005	2970	0,002	2998 \pm 3	0,0015 \pm 0,0005
				3025	0,004	3052 \pm 3	0,0033 \pm 0,0008
		3090	0,0016	3045	0,001	3080 \pm 3	0,0010 \pm 0,0003
						3123 \pm 3	0,0003 \pm 0,0001
		3142	0,0002	3140	0,0006	3141 \pm 3	0,00033 \pm 0,0001
						3162 \pm 3	0,00023 \pm 0,0001
		3221	0,0005	3190	0,0003	3178 \pm 3	0,00036 \pm 0,0001

Таблица 23
Гамма-спектр ^{215}Po
[23]

E_{γ} , кэв	I , %
272	9
401	5

мейства нептуния. Полные спектры ядерного γ - и α -излучения ^{214}Po и ^{215}Po , которые по данным работ [26—28] удалось расшифровать с помощью современных многоканальных гамма-спектрометров, приведены в табл. 21 — 23. Характеристика физических свойств всех известных изотопов полония дана в табл. 24 [23].

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Взаимодействие излучения с веществом проявляется в виде ионизации атомов и молекул и химических превращений вещества. При встрече α -частицы с атомом вещества происходит упругое или неупругое рассеяние частицы. В некоторых случаях при столкновении α -частицы с атомом происходит захват частицы с образованием возбужденного ядра. Процесс захвата α -частицы сопровождается испусканием протона или нейтрона, которое приводит к образованию нового устойчивого или неустойчивого ядра изотопа,

Физические свойства изотопов полония с массами 193—218 и реакции их образования [23]

Изотоп	Масса	$T_{1/2}$	Тип распада	Энергия излучения, Мэв	Основной путь получения
^{193}Po		Короткоживущий	α	7	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
^{194}Po		0,5 сек	α	6,85	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
^{195}Po		3 сек	α	6,63	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
^{195m}Po		1,4 сек	α	6,72	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
^{196}Po		6 сек	α	6,53	$^{209}\text{Bi}(p, 14n)$; $\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
		4 сек			$^{209}\text{Bi}(p, 13n)$;
^{197}Po		54 сек	α	6,30	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
		58 сек			$^{209}\text{Bi}(p, 13n)$;
^{197m}Po		25 сек	α	6,39	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
		29 сек			$^{209}\text{Bi}(p, 13n)$;
^{198}Po		1,7 мин	α	6,16	$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$; $\text{W}(\text{Ne}, xn)$
					$\text{W}(\text{Ne}, xn)$; $\text{Pt}(^{12}\text{C}, xn)$
^{199}Po		5 мин	$\alpha(2,7\%)$	5,94	$^{209}\text{Bi}(p, 12n)$; $\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
			$\text{ЭЗ}(97,3\%)$		$^{209}\text{Bi}(p, 11n)$
^{199m}Po		4,2 мин	$\alpha(26\%)$	6,05	$^{209}\text{Bi}(p, 11n)$;
			$\text{ЭЗ}(74\%)$		$\text{Re}(^{19}\text{F}, xn)$
^{200}Po		10,5 мин	$\alpha(12\%)$	5,86	$^{209}\text{Bi}(p, 10n)$;
			$\text{ЭЗ}(88\%)$		$\text{Pt}(^{12}\text{C}, xn)$;
		11,4 мин			$\text{Pt}(^{12}\text{C}, xn)$;
					$^{197}\text{Au}(^{12}\text{C}, 9n)$
^{201}Po		15,1 мин	$\alpha(1,1\%)$	5,68	$^{200}\text{At}(\text{ЭЗ})$
			$\text{ЭЗ}(98,9\%)$	Дочернее излучение от ^{201}Bi	$^{209}\text{Bi}(p, 9n)$;
					$\text{Pt}(^{12}\text{C}, xn)$

Изотоп	Масса	$T_{1/2}$	Тип распада	Энергия излучения, $Mэв$	Основной путь получения
^{201m}Po	205,8805	8,9 мин	α (3%) $\beta\beta$ (97%)	5,78	^{209}Bi (p , $9n$); Pt (^{12}C , xn)
^{202}Po		45 мин	α (2%) $\beta\beta$ (98%)	5,58 Дочернее излучение от ^{202}Bi и ^{198}Pb	^{209}Bi (p , $8n$); Pt (^{12}C , xn) ^{197}Au (^{12}C , $7n$) ^{202}At ($\beta\beta$)
^{203}Po		42 мин 47 мин	$\beta\beta$ (99%) α (0,02%)	5,49 Дочернее излучение от ^{203}Bi	^{209}Bi (p , $7n$); ^{197}Au (^{12}C , $6n$), ^{203}At ($\beta\beta$)
^{204}Po		3,6 ч	α (0,6%) $\beta\beta$ (99%)	5,38 Дочернее излучение от ^{204}Bi	^{209}Bi (p , $6n$); ^{196}Pt (^{12}C , xn); ^{197}Au (^{12}C , $5n$) ^{204}At ($\beta\beta$)
^{205}Po		1,8 ч	α (0,07%) $\beta\beta$ (99%)	5,25	^{209}Bi (p , $5n$); ^{204}Pb (α , $3n$)
^{206}Po		8,8 дня	$\beta\beta$ (95%) α (5%) e^-	5,22 0,045; 0,196; 0,248	^{209}Bi (p , $4n$); ^{206}Pb (α , $4n$); ^{204}Pb (α , $2n$)
			γ	0,51; 0,807; 1,02	
			Дочернее излучение от ^{206}Bi		
^{207}Po		5,7 ч	$\beta\beta$ (99%) α (0,01%) β^+ (0,5%) e^-	5,11 1,14 0,159; 0,255; 0,315; 0,652; 0,902 и др.	^{206}Pb (α , $3n$) ^{209}Bi (p , $3n$)

Изотоп	Масса	$T_{1/2}$	Тип распада	Энергия излучения, Мэв	Основной путь получения
^{207}Po	206,981169	5,7 ч	γ	0,25; 0,35; 0,41; 0,74; 0,95; 1,15; 1,37; 2,06	^{209}Bi (p , $3n$)
^{207m}Po		2,8 сек	e^- γ	0,22; 0,24 0,26 (42%); 0,31 (40%); 0,82 (100%)	
^{208}Po	207,981126	2,93 года	α γ	5,11 0,285 (0,003%); 0,60 (0,0064%)	^{209}Bi (d , $3n$); ^{209}Bi (p , $2n$)
^{211}Po	208,98246	103 года	α e^- γ	4,88 (99%) 0,173; 0,261 (0,4%); 0,91 (0,5%)	^{209}Bi (d , $2n$); ^{209}Bi (p , n)
^{210}Po	209,98287	138,3 дня	α γ	5,305 0,803 (0,0011%)	Продукт распада ^{226}Ra
^{210}Po	209,98287	138,3 дня	α γ	7,45 0,57 (0,5%); 0,90 (0,5%)	^{209}Bi (n , γ) $^{210}\text{Bi} \rightarrow \beta^-$ Продукт распада
^{211}Po	210,98665	0,52 сек	α γ	8,88 (7%); 7,28 (91%)	^{227}Ac ^{208}Pb (α , n); ^{209}Bi (α , pn)
^{211m}Po	210,98804	25 сек	α	0,482; 0,975; 1,048 0,570 (92%); 1,063 (77%)	

Изотоп	Масса	$T_{1/2}$	Тип распада	Энергия излучения, $Mэв$	Основной путь получения
^{212}Po	211,98886	$3 \cdot 10^{-7}$ сек	α	8,78; 9,49 (0,0034%); 10,42 (0,001%); 10,54 (0,016%)	Продукт распада ^{228}Ac
^{212m}Po	211,99201	45 сек	α γ	11,65 (97%) 2,61 (2,6%); 0,57 (2%)	^{209}Bi (α , p); ^{208}Pb (^{11}B , 7Li)
^{213}Po	212,99284	$4,2 \cdot 10^{-6}$ сек	α	8,38	Продукт распада ^{237}Np
^{214}Po	213,99519	$1,5 \cdot 10^{-4}$ сек	α γ	7,69 0,799 (0,014%)	Продукт распада ^{226}Ra ; Продукт распада ^{230}U
^{215}Po	214,99947	$1,83 \cdot 10^{-3}$ сек	α	7,38	Продукт распада ^{227}Ac
^{216}Po	216,00192	0,158 сек	α	Дочернее излучение ^{211}Pb 6,78	Продукт распада ^{228}Th
^{217}Po		< 10 сек	α	Дочернее излучение ^{212}Pb 6,55	Продукт распада ^{221}Rn
^{218}Po	218,0089	3,05 мин	α	6,00 Дочернее излучение ^{214}Pb	Продукт распада ^{226}Ra

Исследование взаимодействия излучения с веществом в газовых средах осуществляется по ионизации, производимой частицами на пути их прохождения через вещество; взаимодействие с твердым веществом и химическими соединениями наблюдается по выходу продуктов диссоциации и изменению химических свойств вещества.

При прохождении через вещество α -частицы теряют свою энергию, передавая ее электронам атомов тормозящего вещества. Потеря энергии в основном обусловлена кулоновским взаимодействием α -частицы со связанными электронами поглотителя, что вызывает возбуждение и ионизацию атомов. Так как масса α -частицы в 7×10^3 раз больше массы электрона, она не получает при столкновении с электроном заметного импульса и не отклоняется от прямолинейного пути. Передача энергии при столкновении с электронами осуществляется небольшими порциями, пока энергия α -частицы не сравняется с энергией молекул тормозящего вещества, что соответствует полному замедлению ее движения. Эта остановка определяет пробег α -частицы, длина которого зависит в основном от начальной энергии частицы и электронной плотности тормозящего вещества. Для полной остановки частицы с начальной энергией в несколько мегаэлектронвольт требуется очень большое число соударений (10^5). Пробеги всех α -частиц с одинаковой начальной кинетической энергией практически равны. Разброс в пробегах α -частиц, наблюдаемый в конце пути, объясняется статистическими флуктуациями в числе соударений и в потерях энергии при столкновениях.

Потерю энергии на единице пути следования частицы dE/dx в соответствии с классической теорией Бора, относящейся к многоатомному газу с атомным номером Z , содержащему n атомов в 1 см^3 , можно вычислить для тяжелых частиц (α -частиц, протонов, дейтронов) с зарядом ze и скоростью v . Согласно этой теории потеря энергии выражается формулой

$$-dE/dx = 4\pi z^2 e^4 n B / m v^2,$$

где $B = Z \ln \left\{ \frac{2m v^2}{I(1 - \beta^2)} - \beta^2 \right\}$ — тормозное число; $\beta = v/c$; c — скорость света; I — эффективный ионизационный потенциал поглощающей среды; m — масса покоя электрона.

Если кинетическая энергия тяжелой элементарной частицы такова, что релятивистскими поправками можно пренебречь, т. е. $\beta \ll 1$, то величина B принимает вид

$$B = Z \ln(2mv^2/I)$$

и уравнение потери энергии упрощается, его можно представить в виде

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4 n Z}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I}.$$

Для характеристики различных поглотителей введено понятие тормозной способности, которая характеризуется потерей энергии частицей на 1 см пути и выражается в единицах эв·см²/атом (атомная тормозная способность) или эв·см²/мг (массовая тормозная способность).

Значение потери энергии, которая является характеристикой тормозной способности вещества-поглотителя, обратно пропорционально энергии заряженной частицы и измеряется в электронвольтах или килоэлектронвольтах.

Относительная тормозная способность S характеризуется отношением тормозной способности вещества к тормозной способности воздуха для частиц одинаковой энергии. Относительная тормозная способность выражается соотношением

$$S = \frac{d_0 \rho_0 / A}{d \rho / A_0},$$

где d — толщина поглощающего слоя вещества; d_0 — эквивалентная толщина воздушного слоя; ρ — плотность поглощающего вещества; A — атомный вес вещества; ρ_0 , A_0 — соответствующие значения для воздуха.

Понятие тормозной способности относится только к одноатомным газам, и точной теории тормозной способности, применимой для многоатомных газов, не существует. Влияние химических связей на потерю энергии, по-видимому, очень мало. В расчетах тормозной способности сложных газовых смесей или многоатомных газов пользуются эмпирическим правилом Брэгга и Климэна, по которому атомная тормозная способность не зависит ни от физического состояния поглощающего вещества, ни от природы химического соединения и пропорционально корню квадратному из атомного веса. Применение правила аддитивности и полученные экспериментальные данные для различных соединений водо-

рода, кислорода, углерода и азота дают отклонения, не превышающие 1,5—3%. Отклонения от аддитивности в пределах 15—20% были замечены для некоторых жидкостей (спирт, эфир, сероуглерод) [5, с. 327]. Экспериментальные данные, полученные при поглощении α -излучения ^{210}Po (5,305 Мэв) и ^{218}Po (6,00 Мэв), для тормозной способности воды (в жидком и твердом состояниях), ацетилене и тонкого слоя полистирола в большинстве случаев имеют отклонения от правила аддитивности примерно на 1% и лишь в некоторых случаях достигают 5%. Наблюдаемые отклонения находятся в пределах возможной точности измерения.

Пробег α -частицы в воздухе может быть найден из уравнения потери энергии при интегрировании в пределах от 0 до E :

$$R = \int_0^E \frac{dE}{-dE/dx} = \frac{M}{Z^2} \frac{m}{4\pi e^4 n} \int_0^v \frac{v^3 dv}{B},$$

где $E = 1/2 Mv^2$; M — масса частицы. Это уравнение требует введения поправки для учета захвата и потерь электронов при низких энергиях. Эмпирическая поправка, введенная Блэккетом и Ли, дала им возможность найти зависимость пробега от скорости и энергии α -частицы и протонов в воздухе. Для определения пробега α -частицы в воздухе пользуются эмпирическим уравнением Гейгера:

$$v^3 = a(R - x),$$

где v — скорость α -частицы, см/сек; $a = 1,08 \cdot 10^{27}$ — постоянная; R — пробег, см; x — расстояние от источника α -излучения до той точки траектории, для которой определена скорость α -частицы, см. Зависимость, описанная формулой Гейгера, очень точно соответствует значениям пробегов, наблюдаемых в опытах. Существуют другие эмпирические уравнения, по которым пробег α -частицы связывается с ее энергией. Это уравнения типа $R = aE^n$, которые при значениях $n = 3/2$ принимают вид формулы Гейгера.

Ниже приведены значения пробегов в воздухе для α -частиц, обладающих различной энергией:

$E, \text{ Мэв}$	4,09	5,30	7,68	8,78	9,49	10,51	14,5	24,7
$R, \text{ см}$	2,63	3,80	6,87	8,53	9,69	11,47	20	50

Пробег α -частицы в любом веществе можно вычислить с достаточной степенью точности ($\sim 15\%$) по формуле

$$R = 3 \cdot 10^{-4} R_0 \sqrt{A}/\rho,$$

где ρ — плотность поглощающего вещества; R_0 — пробег α -частицы в воздухе, см. На практике часто пользуются выражением этой зависимости в единицах массы вещества, приходящегося на 1 см²:

$$R\rho = 3 \cdot 10^{-4} R_0 \sqrt{A}.$$

При испускании радиоактивным атомом излучения, уносящего определенную энергию, остающийся атом испытывает по законам механики отдачу, образуя лучи отдачи, имеющие положительный заряд. Отношение энергий атома отдачи и α -частицы равно отношению их масс. Например, при распаде ^{210}Po образующийся атом отдачи ^{206}Pb получает $4/206 = 2\%$ энергии α -частицы, т. е. атом отдачи приобретает энергию $\sim 10^5$ эв. Остающийся после распада атом в результате испускания α -частицы приобретает скорость $v_2 = mv_1/(M - m)$. При испускании β -частицы атомы отдачи имеют значительно меньшую энергию, составляющую доли электронвольта. При испускании γ -кванта также происходит отдача с очень малой энергией.

Атомы отдачи, так же как и α -частицы, обладают способностью ионизовать воздух. В начале пробега линейная плотность ионизации у них больше, чем у α -частиц той же энергии, так как потеря энергии у тяжелой частицы больше. Пробег их в воздухе составляет 0,1—0,2 мм. Зависимость пробега атомов отдачи от начальной энергии и природы газа аналогична той же зависимости для α -частиц. Ионизация, производимая атомами отдачи, дает основание считать, что атомы отдачи несут положительный электрический заряд.

При столкновении α -частицы с легкими атомами последним может быть передана значительная доля ее энергии. Столкновение происходит по закону упругого соударения.

ИОНИЗАЦИЯ

Потеря энергии на единице пути dE/dx в значительной степени определяет ионизирующую способность излучения. Поэтому ионизирующее действие частицы, а следо-

вательно, и линейная плотность ионизации будут тем больше, чем меньше скорость частицы. Это обусловлено увеличением времени взаимодействия частицы с орбитальными электронами.

Зависимость линейной плотности ионизации от энергии частиц известна под названием кривых Брэгга. Такие кривые для α -частиц ^{210}Po и ^{214}Po приведены на рис. 14 и 15. Точки А на рис. 14 и А и Б на рис. 15 соответствуют экстраполированному пробегу, а полный спад кривой — максимальному пробегу α -частиц. Линейную плотность ионизации выражают как число пар ионов, образуемых частицей на единице длины пробега (в газах — на 1 см, в жидкости и твердых веществах — на 1 мкм). Эту величину называют иногда ионной плотностью. Часто за линейную плотность ионизации принимают число пар ионов, образуемых частицей в слое 1 мг/см².

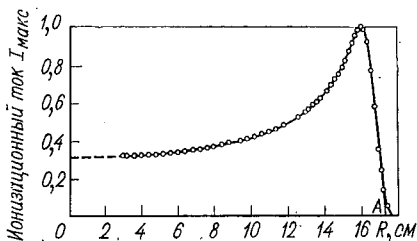


Рис. 14. Кривая Брэгга для α -частиц ^{210}Po в чистом водороде при 15°C и давлении 760 мм рт. ст. Пунктиром показан участок кривой, полученный экстраполяцией.

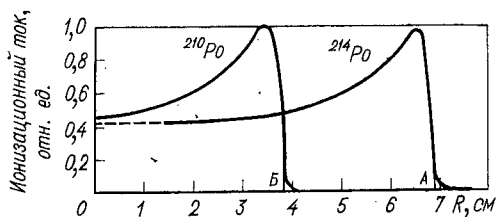


Рис. 15. Кривые Брэгга для α -частиц ^{210}Po и ^{214}Po в воздухе при 15°C и давлении 760 мм рт. ст.

Линейная плотность ионизации, вызываемая в воздухе α -частицами различной энергии, приведена в табл. 25, а число пар ионов, образуемых β -частицами, — в табл. 26.

Полная ионизация, производимая одной α -частицей на всей длине ее пути R , может быть выражена числом

Линейная плотность ионизации, вызываемая в воздухе α -частицами различной энергии, в слое толщиной 1 мг/см²

Энергия, Мэв	Число пар ионов	Энергия, Мэв	Число пар ионов
0,2	40 000		
0,5	56 000	8,0	16 000
1,0	54 000	10,0	13 000
2,0	41 000	14	10 300
3,0	32 000	25	6 500
4,0	26 000	100	2 200
5,0	22 000	1 000	400
6,0	20 000	10 000	210

пар ионов K :

$$K = K_0 R^{2/3},$$

где $K_0 = 6,25 \cdot 10^4$ — постоянная.

Для воздуха число пар ионов определяется из выражения

$$K = 1,8 \cdot 10^{10} E,$$

где E — начальная кинетическая энергия α -частицы, эрг. Для одной α -частицы ^{210}Po число пар ионов в воздухе составляет $1,52 \cdot 10^5$. Для α -частиц других изотопов полония число пар ионов приведено в таблицах, характеризующих физические свойства изотопов (см. табл. 19 и 20).

Таблица 26

Число пар ионов, образуемых β -частицами на 1 см пути

Энергия, кэв	Число пар ионов	Энергия, кэв	Число пар ионов
0,15	7 700	127,8	130
2,6	2 100	662	50
10,5	1 000	1 127	45
46,6	250	3 114	41

Сопутствующее α -распаду испускание γ -квантов вносит малый вклад в полную ионизацию (линейную плотность ионизации), так как ионизирующая способность γ -излучения мала и определяется испусканием вто-

Таблица 27

**Средняя потеря энергии α -частицей при образовании
одной пары ионов**

Среда	Потеря энергии, эв	Первый ионизационный потенциал, эв	Доля энергии, пошедшая на ионизацию
H ₂	36,3	15,6	0,43
He (высокой чистоты)	43	24,5	0,58
He (технич.)	30	—	—
N ₂	36,5	15,5	0,42
O ₂	32,5	12,5	0,38
Воздух	35,0	—	—
Ne (высокой чистоты)	36,8	21,5	0,58
Ne (технич.)	28	—	—
Ar	26,4	15,7	0,59
Kr	24,1	13,9	0,58
Xe	21,9	12,1	0,55
CH ₄	30	14,5	0,48
C ₂ H ₄	29	10,5	0,36
CO	34	14,3	0,42
CO ₂	34	—	—
CS ₂	26	10,4	0,40
CCl ₄	27	—	—
NH ₄	39	10,8	0,28

ричных электронов (фотоэлектроны и рассеянные электроны, образующиеся под действием первичного излучения в газе или в твердом веществе). В табл. 27 приведе-

Таблица 28

Пробеги, см, α -частиц ²¹²Po различных энергий в газах при 15 °С и давлении 760 мм рт. ст.

Среда	8,9 Мэв	9,7 Мэв	10,6 Мэв
Воздух	8,6	9,5	11,5
H ₂	40,88	55,7*	—
He	48,8	—	—
Ne	14,59	—	—
Ar	9,07	10,1**	12,0
O ₂	8,10	9,1**	10,9
N ₂	8,67	9,6**	11,6
Kr	5,65	—	—
Xe	4,34	—	—
CO ₂	—	6,7**	8,1

* Экстраполированный пробег по данным работы [31].

** Экстраполированный пробег по данным работы [30].

Таблица 29

**Пробеги, *мкм*, α -частиц ^{214}Po с энергией 7,69 Мэв
в металлах**

Металл	Пробег	Металл	Пробег	Металл	Пробег
Li	129,1	Ni	18,4	Sn	29,4
Mg	57,8	Cu	18,3	Pt	12,8
Al	40,6	Zn	22,8	Au	14,0
Ca	78,8	Ag	19,2	Tl	23,3
Fe	18,7	Cd	24,2	Pb	24,1

ны данные о потере энергии α -частицей на образование одной пары ионов в различных газах, в табл. 28 — пробеги α -частиц в газах, в табл. 29 и 30 — вычисленные пробеги α -частиц в металлах и воде.

Таблица 30

**Пробеги α -частиц в воде, *мкм*, и значения первичной
ионизации, *пара ионов/мкм* [32]**

Энергия, Мэв	Пробег	Первичная ионизация	Энергия, Мэв	Пробег	Первичная ионизация
1	5,3	5207	6	47	1109
2	10,1	2883	7	60,3	968
3	16,8	2031	8	75,5	860,5
4	25,1	1581	9	91,6	775,4
5	35,2	1301	10	108,4	706,4

Таблица 31

**Число δ -частиц, возникающих в воде при прохождении
 α - и β -излучения**

W, кэв	Число δ -частиц при E_{α} , Мэв			Число δ -частиц при E_{β} , кэв		
	4	5	8	12	96	192
0,1	121,5	98,15	62,22	1,433	0,2326	0,1442
0,25	45,13	37,03	24,02	—	—	—
0,55	17,34	14,80	10,12	0,2226	0,04117	0,02586
1,1	5,768	5,544	4,336	0,09432	0,02001	0,01274
2,25	—	0,810	1,378	0,009287	0,009287	0,0060
3,75	—	—	0,246	—	—	—
5,5	—	—	—	0,00212	0,003340	0,002313
10,5	—	—	—	—	0,001462	0,001103
22,5	—	—	—	—	0,000443	0,00042

Вырывающиеся из электронных оболочек электроны, обладающие достаточной скоростью, чтобы произвести ионизацию, называются δ -частицами. Предельный пробег их в воздухе составляет доли миллиметра. Ли [33] подсчитал число δ -частиц с энергией W кэв, возникающих при прохождении в виде α -излучения различной энергии (табл. 31).

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

При поглощении энергии излучения веществом кинетическая энергия движущейся частицы превращается в тепловую энергию. Тяжелая α -частица поглощается в меньшем слое вещества, чем β -частица или γ -квант. Следовательно, удельное тепловыделение в единице объема вещества в случае поглощения α -излучения будет соответственно выше, чем для β - или γ -излучения.

Впервые тепловыделение было обнаружено в 1903 г. Пьером Кюри и Лабордом [34]; оно было измерено калориметром Бунзена для ^{226}Ra . Тепловыделение 1 г ^{226}Ra в равновесии с продуктами распада было найдено равным 140 кал/ч. Из этого количества 89% приходится на долю α -излучения и атомов отдачи, 6,5% — на γ -излучение и около 4% — на β -излучение продуктов распада радона [35]. Тепловыделение ^{210}Po в основном относится к поглощению α -излучения и атомов отдачи. Вклад γ -излучения в тепловыделение ^{210}Po несоизмеримо мал, так как выход γ -квантов составляет $1,12 \cdot 10^{-5}$ на один α -распад.

Общее количество тепла, выделяемое при полном распаде радиоактивного элемента, можно представить как величину тепловыделения, выраженную в калориях в час, умноженную на θ — среднюю продолжительность

Таблица 32

Тепловыделение радиоактивных элементов [5]

Элемент	Тепловыделение, кал/(кюри·ч)	Элемент	Тепловыделение, кал/(кюри·ч)
U \rightarrow RaC	262	U \rightarrow RaC	$9,2 \cdot 10^{-5}$
Ra \rightarrow RaC'	140	Th \rightarrow ThD	$2,2 \cdot 10^{-5}$
^{210}Po	27,4	^{239}Pu	1,64
^{239}Pu	26,5	Тритий	275
Тритий	$2,8 \cdot 10^{-2}$		

жизни радиоизотопа, $\theta = T_{1/2} / \ln 2$. Коэффициенты перевода кинетической энергии в тепловую см. в приложении. В табл. 32 приведены данные тепловыделения различными радиоактивными элементами, а в табл. 33 количества

Т а б л и ц а 33

Тепловыделение изотопов полония

Изотоп	Энергия α -частицы, Мэв	Тепловы- деление, кал/(кюри·ч)	Изотоп	Энергия, α -частицы, Мэв	Тепловы- деление, кал/(кюри·ч)
^{210}Po	5,3	27,2	$^{212}\text{Po} (\text{ThC}')$	8,72	44,2
^{208}Po	5,11	25,9	$^{218}\text{Po} (\text{RaA}')$	5,996	30,5
^{209}Po	4,88	24,7	$^{215}\text{Po} (\text{AcA}')$	7,36	37,2
$^{214}\text{Po} (\text{RaC}')$	7,69	38,9	$^{216}\text{Po} (\text{ThA}')$	6,775	34,2
$^{211}\text{Po} (\text{AcC}')$	7,44	37,8			

во тепла, выделяемое в час одним кюри изотопа полония. При расчете тепловыделения изотопами полония учитывалась лишь энергия α -частиц. Энергия γ -излучения не учитывалась.

Определенное опытным путем количество тепла, которое выделяет в 1 ч 1 кюри ^{210}Po , составляет 27,4 кал. Количество тепла, выделяемого при полном распаде 1 г Ra, составляет $5,5 \cdot 10^8$ кал, а при распаде 1 г ^{210}Po — $5,8 \times 10^8$ кал. Значительное тепловыделение изотопов полония влияет на протекание физико-химических процессов, увеличивает летучесть металлического полония и его химических соединений, приводит к нагреванию растворов и образованию аэрозолей.

Тепловыделение, связанное с поглощением энергии распада радиоактивного вещества, изменяется во времени и подчиняется строго закону радиоактивного превращения. Количественное измерение выделяющегося тепла — один из самых точных методов определения периода полураспада изотопа, оно также используется для определения содержания полония в препаратах.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ α -ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследование радиационно-химических процессов, происходящих под воздействием излучения, имеет большое значение для химии и технологии переработки облученных материалов и извлечения радиоактивных элемен-

тов. В химических процессах, связанных с получением и исследованием α -излучающих изотопов, влияние собственного излучения изотопов особенно проявляется в работе с короткоживущими изотопами, среди которых находится полоний и некоторые трансурановые элементы.

Детально не рассматривая вопросы радиолиза, в этом разделе даются представления о наиболее важных моментах радиационного воздействия излучения ^{210}Po на твердые вещества и химические среды, используемые в химии и технологии получения полония.

Радиационные эффекты в твердых телах

Прямое воздействие α -излучения на твердое вещество проявляется в виде ионизации, поглощения атомов отдачи и радиационно-структурных повреждений за счет скопления радиогенного гелия. В результате радиоактивного распада элементов, присутствующих в урановых или ториевых минералах, образующийся гелий скапливается в кристаллической решетке минерала. Накопленный гелий может удерживаться длительное время, если поглощение кинетической энергии α -частиц не приведет к заметному локальному повышению температуры. Это свойство гелия используется при определении возраста минералов и горных пород [36]. Выделение гелия (так же как и других газов, например радона), включенного в кристаллическую решетку, начинается при значительном повышении температуры, когда температура вещества достигает $\sim 0,75$ температуры его плавления. Раствор гелия в металлах образуется не только за счет поглощения α -частиц, но и при протекании ядерных реакций, в результате которых образуются изотопы гелия

(например, $^6\text{Li}(n, \gamma) = ^3\text{H} + ^4\text{He}$ или $^3\text{H} \xrightarrow{\beta} ^3\text{He}$), или при внедрении в металл высокоэнергетических ионов гелия.

Авторы работы [37] рассматривают механизм скопления гелия в алюминиевых фольгах, подвергнутых бомбардировке ионами гелия, и считают, что характер зарождения гелиевых скоплений носит гомогенный характер. Центры скоплений образуются спонтанно вследствие высокой концентрации вакансий, подобно тому как это происходит при закалке. Сходство усиливается еще и тем, что в облученных ионами образцах, так же как и в закаленных, наблюдается обедненная зона по границам зерен металла. Для представления механизма пове-

дений ионизованных атомов гелия можно также рассматривать поведение гелиевых скоплений, образующихся в металле при облучении его атомами гелия, ускоренными в циклотроне.

Известно, что для металлов с гранецентрированной кубической (г. ц. к.) решеткой в области температур $T/T_{пл} < 0,75$ имеет место механизм поверхностной вакансионной диффузии. Механизм выделения гелия из металлов при повышении температуры сильно отличается от чисто диффузионного. Причина этого отличия заключается в том, что в процессе отжига металлов, содержащих пересыщенный раствор гелия, в них образуются гелиевые пузырьки и дальнейшее выделение гелия из металлов определяется поведением этих пузырьков.

Бернс и др. [38] проводили облучение металлических пластинок атомами гелия, ускоренными до энергии 38 Мэв. При электронномикроскопическом исследовании металлов они обнаружили, что атомы гелия, полностью заторможенные в металле, становятся центрами притяжения вакансий, которые при нагревании после облучения в основном все оказываются внутри пузырьков газообразного гелия. Нагревание пластинок металла до 350 °С в течение 30 мин приводит к полному исчезновению этих образований, тогда как при температуре до 300 °С дефекты существуют устойчиво в течение более 2 ч. В фольгах, в которых происходит конечное торможение α -частицы, образующиеся дефекты (наблюдались дислокационные петли диаметром 100 Å) не исчезают, а напротив, до температуры 750 °С зоны пузырьков растут и пузырьки укрупняются.

Таблица 34

Дефекты, образующиеся в железе под действием бомбардировки α -частицами с энергией 38 Мэв

Обработка металла	Наблюдаемые дефекты	Число дефектов, см ⁻³	Диаметр дефектов, см
Облучение	Дислокационные петли	$4 \cdot 10^{15}$	10^{-6}
Отжиг 30 мин:			
500 °С	То же	10^{14}	$7 \cdot 10^{-6}$
600 °С	" "	10^{14}	$9 \cdot 10^{-6}$
700 °С	" "	$4 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{-5}$
900 °С	Пузырьки	$2 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{-7}$

В табл. 34 приведены данные, указывающие на характер изменений, появляющихся в железе под действием бомбардировки α -частицами. Очевидно, такого же рода изменения могут происходить в других металлах со структурой объемноцентрированного куба (о. ц. к.) (например, Мо и др.) [39]. Известно также, что накопление гелия в металлах (сталь, бериллий) приводит к потере их пластичности.

Возможно, что степень изменений, получаемых при воздействии α -частиц изотопов полония с энергией 5—8 Мэв, будет иная. Результаты прямого исследования повреждений металлов α -частицами такой энергии не известны.

Наблюдение за поведением гелия, накопившегося в облученной мишени из металлического висмута (стержень диаметром 37 мм), после полного распада полония показало, что гелий сохранился в объеме облученной мишени, в которой содержание полония после облучения достигло 25 кюри/кг Вi. Количество гелия, накопившегося за счет распада полония, составило 0,6 см³/кг Вi. Распределение полония, накопившегося при облучении нейтронами, по толщине мишени было практически однородным, следовательно, и распределение гелия тоже было равномерным. Укрупнение гелиевых скоплений происходит лишь при повышении температуры. Выделение гелия из висмутовой мишени не было отмечено при нагревании ее до температуры 100 °С. При температурах 100—250 °С скорость выделения составила 10⁻⁸—10⁻⁶ см³/ч, а при 250 °С она достигла 10⁻² см³/ч. Вычисленный коэффициент диффузии гелия в висмуте D , см²/сек, составил для 150 °С $\sim 10^{-12}$, для 200 °С $\sim 10^{-11}$, для 225 °С $\sim 5 \cdot 10^{-11}$. Зависимость коэффициента диффузии гелия в висмуте от температуры в интервале 100—225 °С по полученным экспериментальным данным выражается в следующем виде:

$$D \sim 5 \cdot 10^{-8} e^{-12000/RT} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Экспериментальных данных о влиянии α -излучения полония на структуру металлического полония за счет поглощения излучения в собственном слое вещества не известно. Основной причиной являются трудности работы с высокорadioактивным металлом из-за его сильной летучести, разброса за счет агрегатной отдачи, тепловыделе-

ния, пыления при изготовлении шлифов и радиационном окислении и разрушения материала.

В некоторых работах указывается на возможную неточность в определении физических параметров металлического полония вследствие влияния поглощения α -излучения в веществе, приводящего к саморазогреванию препарата и его структурным изменениям. По-видимому, многих трудностей можно избежать при использовании долгоживущих изотопов, например ^{208}Po или ^{209}Po . Так, в работе [40] были выполнены исследования по изучению структуры полония рентгенографическим методом со смесью долгоживущих изотопов ^{208}Po и ^{209}Po . Результаты рентгеноструктурного анализа параметров решетки и расчетной плотности металлического полония приведены в табл. 68. Плотность металлического полония, полученная автором для долгоживущих изотопов, равна $9,32 \text{ г/см}^3$ (для ^{210}Po она составляет $9,3\text{—}9,4 \text{ г/см}^3$). В табл. 35 приведена характеристика «энергетической нагрузки», которая создается в металлическом ^{210}Po за счет поглощения энергии α -излучения.

Таблица 35

Энергетическая характеристика 1 г ^{210}Po

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
Масса, г	1,0	Энергия, поглощенная веществом:	
Плотность, г/см^3	9,3	Мэв·сек	$8,76 \cdot 10^{14}$
Объем, см^3	0,107	Мэв·сутки	$7,55 \cdot 10^{19}$
Активность, кюри	4464	Тепловыделение:	
Число α -частиц:		кал/сек	33,6
в секунду	$1,65 \cdot 10^{14}$	кал/сутки	$2,91 \cdot 10^6$
в сутки	$1,42 \cdot 10^{19}$	вт	141,0
Накопление гелия, $\text{см}^3/\text{сутки}$	0,53		

Выше говорилось о влиянии α -излучения на структурные изменения в твердом веществе, происходящие при накоплении гелия, который образовался за счет радиоактивного распада. Как видно, уже через сутки объем накопившегося гелия в 1 г Po составляет около $0,5 \text{ см}^3$ на $0,1 \text{ см}^3$ металла, что приводит к образованию в решетке больших скоплений гелия в виде газовых пузырьков с высоким давлением. В случае сложных соединений полония, например полонидов металлов с высокой темпе-

ратурой плавления и меньшей плотностью, удержание гелия становится более возможным, однако оно опять ограничено, так как локальный перегрев приводит к ускорению движения атомов гелия. При длительном пребывании (в течение 30 дней) образца (соединения полония с титаном) в нагретом до 700—900 °С состоянии образовавшийся при распаде полония гелий выделился из образца на 80%. При хранении полонидов РЗЭ в течение нескольких дней наблюдается рассыпание образца. Наибольшее разрушение образца, по-видимому, достигается при его бомбардировке α -частицами. Подробно о физической природе радиационных повреждений материалов следует смотреть специальную литературу [39].

Влияние α -излучения на стекло или кварц проявляется в виде свечения — флюоресценции и фосфоресценции. При облучении α -частицами стекло и кварц темнеют и на поверхности появляются мелкие трещины в виде штрихов. Тонкие стенки капиллярных трубок, применяемых в рентгеноструктурном анализе, растрескиваются и при длительном облучении α -частицами могут разрушаться. Атомы отдачи — продукты распада полония и продукты агрегатной отдачи, обладающие кинетической энергией $\sim 10^5$ эв, и α -частицы — ионизованные атомы гелия с энергией 5,3 Мэв — способны проникать и внедряться в твердые вещества на глубину до нескольких десятков микрон. Глубина проникновения в нагретых стенках возрастает за счет увеличения коэффициента диффузии и может привести к проникновению полония через стенки.

Радиационное воздействие излучения полония на водные растворы

Наиболее распространенными химическими средами при получении соединений полония или металла являются серноокислые, соляноокислые и азотнокислые растворы. При изучении состояния полония в растворах было установлено выпадение его соединений в осадок за счет гидролиза или вследствие образования коллоидных частиц. В таких случаях в растворах появляются центры повышенного энерговыделения.

Высокая сорбционная способность полония из слабых, нейтральных и слабощелочных растворов приводит к необходимости создавать наиболее устойчивые

состояния вещества путем повышения кислотности растворов. Все это определяет потребность в изучении радиационной устойчивости водных растворов полония, так как помимо чисто научного интереса в познании химии этого элемента радиационная устойчивость его растворов и химических соединений имеет практическое значение.

В высококонцентрированных растворах полония, вследствие α -радиолиза возникают дополнительные химические реакции полония с продуктами разложения воды и кислот, что нарушает химические процессы получения полония и его соединений, изменяет кинетику растворения металлического полония. Появление газообразных продуктов радиолиза — водорода, кислорода, окислов азота и других газов — приводит к повышению давления в закрытых сосудах, выбросу высокоактивных растворов и заражению оборудования и помещения до опасных концентраций.

Изучение процессов радиолитического разложения при добавлении акцепторов, подавляющих протекание реакций радиолиза, также входит в круг исследований радиационной химии.

Так как вода — основная составляющая водных растворов, то исследование всех радиационных процессов начинается с изучения радиолиза воды или разбавленных растворов H_2SO_4 , поскольку анион SO_4^{2-} довольно устойчив к действию излучения. Изучение радиолиза воды под действием α -излучения полония, растворенного в воде, не осуществимо в силу образования коллоидной формы полония. В 0,8 н. H_2SO_4 полоний устойчив, и поэтому изучение радиолиза раствора вполне возможно.

При α -радиолизе, вследствие большой плотности ионизации в треках α -частиц, образуется большая концентрация радикалов OH и H , которые, рекомбинируя, дают молекулярные продукты. Протекание реакций в области трека α -частицы и является основным отличием α -радиолиза от радиолиза под действием электронов. Все химические изменения вещества, растворенного в воде или в водных растворах кислот, осуществляются в результате его взаимодействия с продуктами радиолиза воды — OH , H и H_2O_2 . Это распространяется на любые количества радиоактивного элемента в растворе.

В первых исследованиях процесса радиолиза в качестве источника α -частиц использовали радон — газообразное вещество (эманация), не вступающее в химиче-

ские реакции с водными растворами. Насыщение раствора радоном в силу низкой его растворимости [41, с. 307] не может дать высокую активность. Поэтому часто применяют радоновые иглы — тонкостенные капилляры, заполненные радоном при температуре ожигения. Такие капилляры служат источниками внешнего α -излучения. Радон и его продукты распада имеют неоднородный спектр α -излучения (от 4,8 до 10,5 Мэв) и проникающее γ -излучение, испускаемое RaC и RaB. Такие источники излучения использовались при изучении радиолиза воды [42].

Систематические исследования радиационной устойчивости растворов полония начались впервые в лаборатории М. Кюри в Институте радия в Париже в 1948 г. [43—45] [хотя воздействие α -излучения на растворы и твердые вещества было замечено М. Кюри и А. Дебьерном в первые годы их работы с радием]. Было показано [45, 46], что при использовании внутренних и внешних источников облучения наблюдается воспроизводимость результатов только для очень чистых растворов. Так, Гайсинский заметил, что на устойчивость выхода H_2O_2 влияют различные примеси, вносимые в раствор в процессе выделения полония из RaD. В наиболее чистых растворах, для приготовления которых использовался полоний, полученный при облучении висмута и очищенный методом вакуумной дистилляции, выход H_2O_2 был близок к ее выходу при облучении водных растворов внешними источниками α -излучения [47].

Отсылая читателя к специальным исследованиям по радиационной химии, выполненным с различными источниками излучения, приведем основные результаты по выходу продуктов радиолиза воды и водных растворов H_2SO_4 и HNO_3 , знание которых необходимо при работе с полонием.

Радиолиз воды и водных сернокислых растворов полония. Выход H_2O_2 . В 0,8 н. растворе H_2SO_4 и в воде выход H_2O_2 одинаков и близок к единице (он несколько возрастает при введении в раствор кислорода).

Сводная табл. 36, составленная по данным различных авторов, содержит результаты, полученные с внешними источниками излучения и с растворенным полонием [48, 49]. Здесь и далее радиационно-химические выходы G представлены в молекулах на 100 эв поглощенной энергии.

Радиационно-химический выход H_2O_2

Состав раствора	Источник излучения	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$
Вода	Радон	0,94
Вода	Внешний Po	1,28
Вода + O_2^*	"	1,33
0,8 н. H_2SO_4	Радон	1,10
0,8 н. H_2SO_4	Раствор Po	0,95
0,8 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2^*$	"	1,10
"	"	1,15
"	"	1,25
"	"	1,20

* Концентрация кислорода соответствует насыщению раствора воздухом при нормальных условиях.

По данным работы [47] (рис. 16), выход H_2O_2 (начальный участок кривой) остается постоянным до $(300 \div 400) \cdot 10^{18}$ эв поглощенной энергии на 1 мл раствора. (По наблюдениям, сделанным в работе [47], начальный

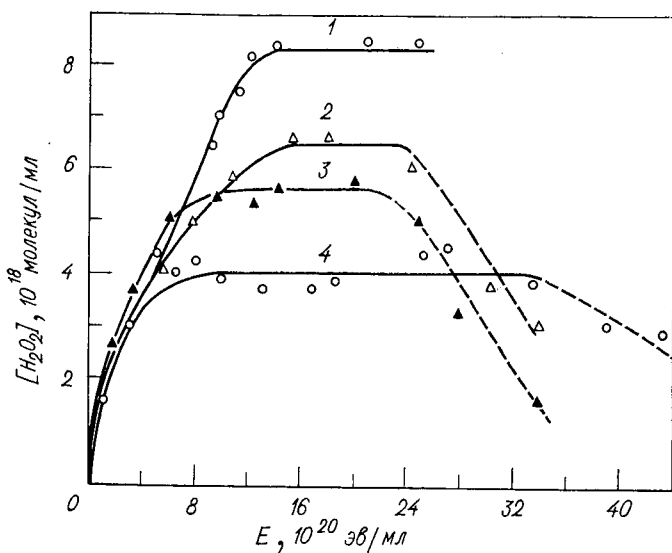
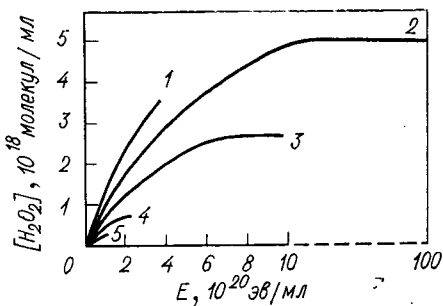


Рис. 16. Выход H_2O_2 в зависимости от поглощенной энергии в 0,8 н. H_2SO_4 . Концентрация полония, мкюри/мл:

1 — 4,25; 2 — 6,90; 3 — 6,50; 4 — 6,60.

Рис. 17. Образование H_2O_2 в растворах H_2SO_4 в зависимости от поглощенной энергии. Концентрация H_2SO_4 :

1—0,8 н.; 2—2 н.; 3—3 н.;
4—5 н.; 5—6 н.



выход H_2O_2 оставался постоянным при концентрации полония в растворе от 0,1 до 100,0 мкюри/мл). При увеличении дозы поглощенной энергии выход H_2O_2 постепенно уменьшается и концентрация H_2O_2 в растворе остается постоянной. В процессе накопления H_2O_2 в растворе начинают играть заметную роль обратные реакции образования воды из продуктов ее разложения, которые наряду с другими факторами приводят к установлению равновесных концентраций H_2O_2 . Стационарная концентрация H_2O_2 , полученная в работе [47], составляет $(5 \div 8) \cdot 10^{18}$ молекул на 1 мл раствора (рис. 17, 18), что соответствует 0,01 М. Стационарная концентрация H_2O_2 , образующейся при γ -радиолизе, составляет не более 10^{-4} М.

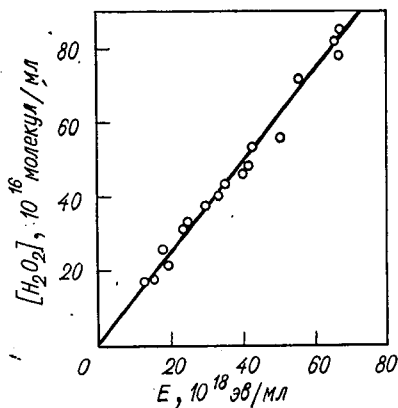


Рис. 18. Образование H_2O_2 в 0,8 н. H_2SO_4 . Концентрация полония в растворе 0,09—1,5 мкюри/мл.

В табл. 37 приведены данные по выходу H_2O_2 и H_2 в зависимости от энергии α -частиц и ЛПЭ*, полученные различными авторами [48]. Как видно, энергия α -частиц не сказывается заметно на выходе H_2O_2 .

Выход перекиси водорода при изменении концентрации H_2SO_4 в пределах 0,8—7,0 н. падает от 1,2 моле-

* ЛПЭ — линейная передача энергии, выраженная в эв/А.

кул/100 эв практически до нуля [50]. Авторы работы предполагают, что снижение выхода можно объяснить протеканием реакции, конкурирующей с реакцией обра-

Таблица 37

Влияние энергии α -частиц на выход продуктов разложения 0,8 н. H_2SO_4

Энергия α -частиц, Мэв	ЛПЭ, эв/Å	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$
32	2,2	0,97—1,15	2,1
22	3,0	1,14	—
11	5,0	—	1,24
5,3	13,0	1,40	1,20
3,4	17,5	1,45	1,30
1,5	22,0	1,65	

зования H_2O_2 при рекомбинации радикалов OH . Такой реакцией может быть реакция взаимодействия молекулярного иона H_2O^+ с H_2SO_4 и ее ионами в треках α -частиц (табл. 38).

Таблица 38

Значения выхода H_2O_2 для различных концентраций H_2SO_4 [50]

Концентрация H_2SO_4 , н.	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	Концентрация H_2SO_4 , н.	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$
0,8	1,2	5	0,57
2	1,01	6	0,28
3	0,75	7	0,15
4	0,67		

Выход H_2O_2 в пределах изменения рН раствора от 1 до 12, согласно данным работы [51], остается без изменения. Авторы изучили широкую область рН и установили, что в нейтральной и кислых средах выход H_2O_2 близок к 1 молекул/100 эв, а в растворах NaOH при $\text{pH} = 13 \div 14$ он чрезвычайно мал.

Выход газообразных продуктов. Выходы газообразных продуктов радиолиза в 0,8 н. H_2SO_4 — H_2 и

O₂—приведены в табл. 39. Из таблицы видно, что выход H₂ зависит от энергии α -частиц и возрастает с уменьшением энергии излучения.

Таблица 39

Радиационно-химические выходы H₂ и O₂

Состав раствора	Источник излучения	G (H ₂)	G (O ₂)
Вода	Радон	1,8	0,42
Вода + O ₂	Внешний (Po)	1,45	0,10
0,8 н. H ₂ SO ₄	Радон	1,7	
То же	"	1,8	0,40
"	Раствор Po	1,8	0,38
"	"	1,40	0,07
"	"	1,37	0,15

Разброс данных по выходу кислорода и водорода объясняется прохождением вторичных реакций, которые связаны с наличием в растворе веществ, являющихся акцепторами радикальных продуктов радиолиза. Выходы H₂ и O₂ в зависимости от концентрации H₂SO₄ представлены в табл. 40, из данных которой видно, что выход водорода остается постоянным, а выход кислорода уменьшается [49].

Таблица 40

Выходы H₂ и O₂ в зависимости от концентрации H₂SO₄ [52]

Концентрация H ₂ SO ₄ , М	G (H ₂)	G (O ₂)	Концентрация H ₂ SO ₄ , М	G (H ₂)	G (O ₂)
0,4	1,37	0,15	2,0	1,40	0,10
1,6	1,37	0,15	3,0	1,44	0,06

Влияние акцепторов на снижение выхода продуктов радиолитического разложения серной кислоты. Некоторые авторы исследовали влияние ионов галогенов на выход H₂O₂. В работе [53] найдено, что с изменением концентрации I⁻ от 10⁻⁵ до 0,1 М радиационно-химический выход H₂O₂ уменьшается от 1,24 молекул/100 эв до 0. То же наблюдается и при увеличении концентрации ионов Br⁻ и Cl⁻ [50]. При изменении концентрации ионов NO₃⁻ от

0,003 до 0,4 М выход H_2O_2 уменьшается до нуля [45]. Известно [42, 54], что добавление к 0,8 н. H_2SO_4 таких веществ, как KBr , KCl , KI , KBrO_3 , HCOOH , KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, приводит к значительному снижению выхода H_2O_2 .

В работах [52, 55] изучалось влияние на выходы продуктов радиолиза в 0,8 н. растворе H_2SO_4 некоторых добавок: глюкозы как акцептора радикала OH , присутствие которой в различной концентрации влияет на выход H_2O_2 ; красителя метиленового голубого (МГ), который в присутствии кислорода является акцептором радикалов OH , а в отсутствие кислорода — акцептором радикалов OH и атомов H ; водорода, который в определенных условиях может играть роль акцепторов радикалов OH . Результаты исследований приведены в табл. 41 и 42.

Таблица 41

Влияние добавок глюкозы на выход продуктов радиолиза в растворах 0,8 н. H_2SO_4

Концентрация глюкозы, М	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{O}_2)$
0,001	1,20	1,37	0,15
0,005	1,48	1,50	0,10
0,01	1,60	1,75	0,09
0,1	1,09	—	—

С увеличением концентрации глюкозы от 0,001 до 0,01 М выход H_2O_2 возрастает до 1,60 молекул/100 эв и при увеличении до 0,1 падает до 1,09 молекул/100 эв.

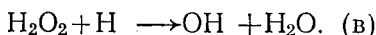
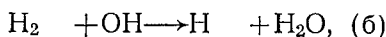
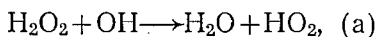
При повышении в растворе концентрации метиленового голубого от $3 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ М выход H_2O_2 возра-

Таблица 42

Влияние метиленового голубого на выход H_2O_2 и H_2 в растворах 0,8 н. H_2SO_4

Концентрация МГ, М	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G(\text{H}_2)$	Концентрация МГ, М	$G(\text{H}_2\text{O}_2)$	$G(\text{H}_2)$
$3 \cdot 10^{-5}$	1,20	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	1,39
$5 \cdot 10^{-5}$	1,20	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—	1,10
$7 \cdot 10^{-5}$	1,50	—	$1 \cdot 10^{-2}$	—	1,00

стает, достигая 1,50. Аналогичное возрастание выхода H_2O_2 наблюдается при насыщении растворов водородом. Данные по влиянию акцепторов на выходы H_2O_2 и H_2 трактуются с позиций протекания внутритрековых реакций:



Радиолиз азотнокислых растворов. Изучение радиационной устойчивости азотнокислых растворов под действием α -излучения в присутствии полония с концентрацией 10—100 кюри/л произведено в работах [56, 57]. Среди продуктов радиолитического разложения были обнаружены азотистая кислота, перекись водорода, перекисные соединения, газообразные и радикальные продукты разложения.

Анализ продуктов радиолиза производился спектрофотометрическим и масс-спектрометрическим методами и методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР), который дает возможность фиксировать наличие в растворе при температуре жидкого азота свободных радикалов. Накопление HNO_2 в зависимости от величины поглощенной энергии для различных концентраций HNO_3 показано на рис. 19. Линейный характер накопления наблюдается до значения поглощенной энергии 15×10^{18} эв/мл.

В работе [56] показано, что выход HNO_2 зависит от мощности дозы излучения и поглощенной энергии, по-

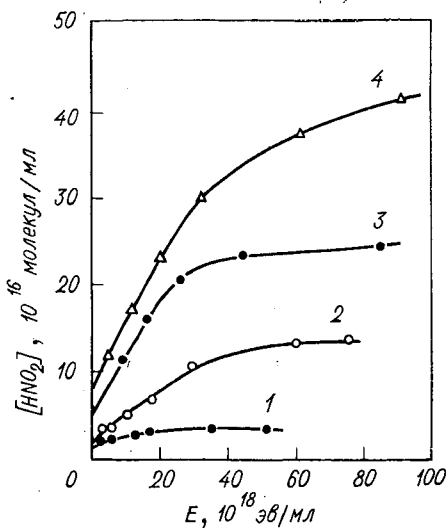


Рис. 19. Накопление HNO_2 в растворах HNO_3 в зависимости от поглощенной энергии. Концентрация HNO_3 : 1—1 М; 2—2 М; 3—4 М; 4—6 М.

этому определение начальных выходов HNO_2 в растворе HNO_3 в связи с этим затруднено. Для определения выходов HNO_2 при данной концентрации NO_3^- использовались растворы NaNO_3 при $\text{pH}=4$. Накопление H_2O_2 в за-

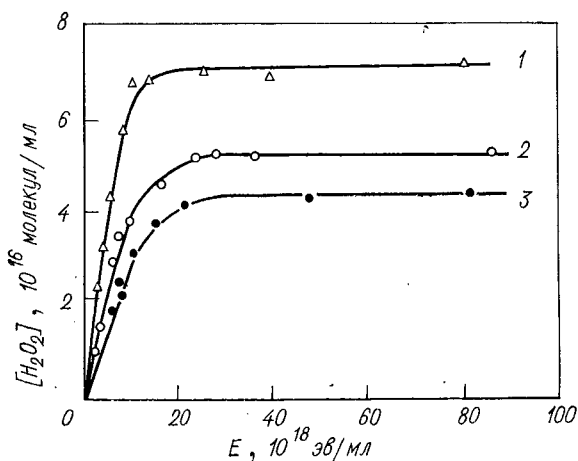


Рис. 20. Накопление H_2O_2 в зависимости от поглощенной энергии в растворах HNO_3 различной концентрации:

1 — 0,01 M; 2 — 0,05 M; 3 — 0,1 M.

висимости от поглощенной энергии в растворах HNO_3 приведено на рис. 20. Линейный характер накопления

Таблица 43

Выходы HNO_2 , H_2O_2 , NO_2 в растворах HNO_3 [57, 58]

Концентрация HNO_3 , M	G (NO_2)	G (HNO_2)	G (H_2O_2)
$1 \cdot 10^{-2}$	Не обнаружен	Не обнаружен	0,84
$5 \cdot 10^{-2}$	"	"	0,74
$8 \cdot 10^{-2}$	"	Не определялся	0,54
$1 \cdot 10^{-1}$	0,1	"	0,36
$2 \cdot 10^{-1}$	Не определялся	"	0,15
$5 \cdot 10^{-1}$	0,55	0,05	Не определялся
1,1	1,4	0,08	"
2,0	1,8	0,34	"
4,0	2,0	0,68	"
6,0	Не определялся	0,86	"

H_2O_2 , так же как и HNO_2 , имеет место до значений поглощенной энергии $15 \cdot 10^{18}$ эв/мл. Радиационные выходы H_2O_2 приведены в табл. 43 на рис. 21,а [56]. Как видно из результатов табл. 43, в растворах полония идет образо-

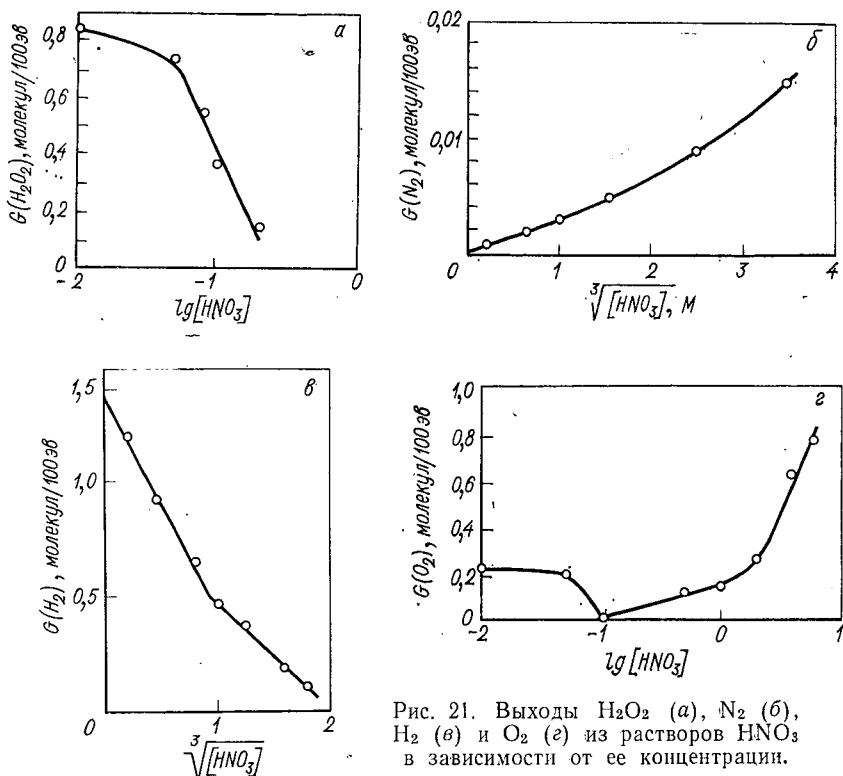


Рис. 21. Выходы H_2O_2 (а), N_2 (б), H_2 (в) и O_2 (г) из растворов HNO_3 в зависимости от ее концентрации.

вание HNO_2 и H_2O_2 . При некоторых концентрациях реакция между HNO_2 и H_2O_2 протекает нацело и в растворе находится одно соединение. Авторы работы [56] указывают на существование крайне неустойчивых перекисных соединений, выходы которых составляли в 2 М HNO_3 2—3 молекулы/100 эв, а в 4 М HNO_3 4—6 молекул/100 эв.

Среди продуктов радиолитического разложения HNO_3 образуются газообразные H_2 , O_2 , N_2 , NO . Выход газообразных продуктов представлен в табл. 44 и на рис. 21,б,в,г [56, 58]. Установлено, что скорость газовыделения зависит толь-

Выходы газообразных продуктов радиолиза HNO_3

Концентрация HNO_3 , М	$G(\text{H}_2)$ на энергию, поглощенную водой	На энергию, поглощенную всей системой			
		$G(\text{H}_2)$	$G(\text{O}_2)$	$G(\text{N}_2)$	$G(\text{NO})$
$1 \cdot 10^{-2}$	1,203	1,203	0,214	—	—
$5 \cdot 10^{-2}$	0,927	0,926	0,182	—	0,0010
$1 \cdot 10^{-1}$	0,921	9,916	0,013	0,0008	—
$5 \cdot 10^{-1}$	0,666	0,648	0,114	0,0018	0,0018
1,0	0,473	0,448	0,142	0,0030	0,0021
2,0	0,387	0,347	0,241	0,0051	0,0036
4,0	0,197	0,160	0,613	0,0090	0,0128
6,0	0,121	0,086	0,752	0,0150	0,0190

ко от интенсивности излучения и при активности раствора 100 кюри/л для концентрированных растворов HNO_3 (1—6 М) равна примерно $2 \text{ см}^3/(\text{кюри} \cdot \text{ч})$.

Таблица 45

Выходы радикалов в растворах HNO_3

Концентрация HNO_3 , М	G , радикал/100 эв
0,01	0,22
0,05	0,74
0,5	1,05
2,0	1,15
4,0	1,21

Методом ЭПР [58] определены выходы свободных радикалов, изменяющиеся от 0,22 в 0,01 М HNO_3 до 1,21 радикала на 100 эв в 4 М HNO_3 , и обнаружено присутствие радикалов OH , NO_3 и NO_2 (табл. 45).

Эмпирическая зависимость, выведенная авторами работы [59], дает возможность рассчитать выход H_2 и N_2 :

$$\left. \begin{aligned} G(\text{H}_2) &= 1,40 - 1,07 \sqrt[3]{[\text{NO}_3^-]} \\ 1/G(\text{H}_2) &= 0,87 + 1,28 [\text{NO}_3^-] \\ G(\text{N}_2) &= 0,033 [\text{HNO}_3]^{2/3} \end{aligned} \right\} \text{ для } [\text{HNO}_3] > 0,1 \text{ М,}$$

Радиационно-химические выходы под действием α -излучения некоторых химических соединений приведены в работе Гайсинского [5].

6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛОНИЯ

Первой предпосылкой для установления химических свойств полония были наблюдения М. и П. Кюри за поведением не известного в то время элемента при выделе-

нии его из урановой руды совместно с висмутом. Это дало им основание считать, что обнаруженный химический элемент обладает свойствами, близкими к свойствам висмута. В 1903 г. Марквальд установил химическое сродство полония с теллуром.

Химические свойства полония изучались в основном с индикаторными количествами, на реакциях соосаждения, сокристаллизации, сорбции и электрохимического соосаждения.

Изучение химических свойств полония на весовых количествах затрудняется из-за побочного действия его α -излучения. Наиболее надежные сведения о химических свойствах полония могут быть получены при работе с долгоживущими изотопами, например с ^{209}Po ($T_{1/2}=103$ года), удельная радиоактивность которого в 10^4 раз меньше, чем у ^{210}Po .

Атомы полония имеют внешнюю электронную конфигурацию $6s^26p^4$, подобную конфигурации его аналогов теллура и селена. В своих соединениях полоний в виде катиона может быть двух-, трех- (?), четырех- и шестивалентным, в виде аниона — двухвалентным.

Наиболее устойчивой формой, связанной с потерей четырех $6p$ электронов, является Po (IV) . Существование Po (IV) было подтверждено на основании анализа свойств окисла полония [60], его галогенидов [61—63], сульфата и селената [64], а также поведения полония при соосаждении его из солянокислых разбавленных растворов с комплексными аммонийными солями (Pb , Sn , Te , Pt) типа $[(\text{NH}_4)_2\text{Pb}]\text{Cl}_6$.

Четырехвалентный полоний имеет очень большую склонность к образованию комплексов. Сами ионы Po (IV) всегда существуют в водных растворах в гидратированной форме и даже в слабокислых растворах имеют тенденцию к переходу в коллоидное состояние. При воздействии на Po(IV) в кислых растворах восстановителями (сернистый газ, гидразин, гидроксилламин) он переходит в двух- или трехвалентную форму.

Существование Po(II) было установлено анализом галогенидов полония [61, 62]. В растворе галогидные соединения Po(II) быстро переходят в соединения Po(IV) под влиянием сильного окисляющего действия продуктов радиолиза. Можно предполагать, что в отсутствие α -излучения двухвалентное состояние будет устойчивым (согласно значениям потенциалов ионизации). В опытах

с весовыми количествами были получены данные, подтверждающие существование Po(II) .

Соединения типа полонидов указывают на существование полония в виде двухвалентного аниона.

Соединений Po(III) не было получено. Однако при изучении совместной кристаллизации диэтилдитиокарбамата полония с солями двухвалентных меди или никеля и трехвалентных кобальта или висмута было установлено, что с солями никеля и меди полоний смешанных кристаллов не образует, а равномерно распределяется в соли кобальта и неравномерно — в соли висмута. Это подтверждает существование Po(III) . Состояние Po(III) могло не быть в исходном растворе, но появиться в момент добавления в раствор осадителя (диэтилдитиокарбамата натрия). При исследованиях с миллиграммовыми количествами соединений Po(III) в твердом состоянии не было получено.

Шестивалентный полоний был обнаружен косвенным путем при исследованиях с индикаторными количествами полония. Так, при анодном выделении микроколичеств полония на электроде образуется осадок, вероятно, состава PoO_3 . Это соединение может быть смыто с поверхности электрода перекисью водорода, что свидетельствует о существовании высшего окисла полония. Экспериментальное подтверждение существования Po(VI) получено на основании изменения распределения Po(IV) между водной и органической фазами при действии на него сильных окислителей. Так, распределение Po(IV) (концентрация полония порядка 10^{-10} М) между азотнокислыми или солянокислыми растворами (водная фаза) и метилизобутилкетонем (органическая фаза) не зависит от типа кислоты и кислотности раствора в интервале рН от 1 до 6. Примерно 80% Po(IV) находится при комнатной температуре в органической фазе. Но если в такую среду ввести сильный окислитель, например Cl^{4+} или Cl^{6+} , немедленно происходит перераспределение полония, вероятно за счет перехода его в шестивалентное состояние. Разрушение окислителя и восстановление Po^{6+} в Po^{4+} перекисью водорода приводит к первоначальному распределению полония. Эти данные указывают на существование Po(VI) . Состояние полония в шестивалентной форме весьма неустойчиво. Гайсинский вычислил значение потенциала пары $\text{Po}^{4+}/\text{Po}^{5+} \approx 1,5$ в. Д. М. Зив с сотрудниками [65] установили существование шестива-

лентного иона полония из факта диспропорционирования, обнаруженного по кривым разложения. Установить существование Po(VI) на весовых количествах не удалось.

Координационное число полония равно 6 — $(\text{PoCl}_6)^{2-}$. В щелочных растворах он образует полониты $(\text{Na}_2\text{PoO}_3)$ аналогично теллуридам. В сильноокислых растворах образует комплексы типа $[\text{Po}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.

Нитраты полония. При изучении диффузии микроколичеств полония в 0,1 н. растворе HNO_3 получены данные, которые свидетельствуют о существовании в этом растворе двухвалентных ионов [66, 67]; при высоких концентрациях HNO_3 в растворе могут присутствовать комплексные ионы $[\text{Po}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, а в разбавленном растворе возможно присутствие катионов Po^{4+} и PoO^{2+} .

Бегнал с сотрудниками описали три формы основного нитрата с отношением NO_3^- к Po , равным 1,5 : 1; 0,5 : 1; 4 : 1.

7. СОСТОЯНИЕ ПОЛОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Вопрос о состоянии в растворе радиоактивных элементов, находящихся в крайне малых концентрациях, впервые изучал Панет. Эти исследования были выполнены с полонием, Bi(RaE) и Pb(RaD, ThR) , которые присутствуют в растворе в столь же низких концентрациях, что и полоний. Панет детально исследовал основные свойства, характеризующие коллоидное состояние вещества, с помощью диализа, диффузии, электрофореза и ультрафильтрации [68, 69]. Этими исследованиями установлено, что коллоидные свойства полония проявляются в щелочной и нейтральной средах, а для изотопов свинца (RaD , ThB) — в щелочной среде. На основании своих опытов Панет пришел к заключению, что в нейтральной, слабоокислой и слабощелочной средах полоний и висмут претерпевают гидролиз, в результате которого образуются соответствующие гидроокиси, а свинец гидролизуеться только в щелочной среде.

Коллоидное поведение полония, а также изотопов висмута и свинца наблюдал почти одновременно с Панетом Годлевский [70, 71]. Механизм образования коллоидов, по Годлевскому, заключается в том, что возникающий при радиоактивном распаде, вследствие испускания α - или β -частицы заряженный атом становится

центром образования коллоидной частицы. Изучая при помощи электрофореза знак заряда коллоидных частиц этих изотопов, Годлевский показал, что они ведут себя как обычные коллоиды. Коллоидное состояние изотопов можно объяснить и адсорбцией их на присутствующих в растворах различных коллоидах, например на кремнекислоте.

О существовании ионной адсорбции указывалось в работах [72, 73].

Разъяснению истинного состояния полония в растворах и природы образования «скоплений» вещества были посвящены многие исследования. В результате сложились две точки зрения, которые в основном сохранились и при более поздних исследованиях:

1) изотопы полония, висмута и свинца, несмотря на очень малые концентрации, могут образовывать коллоидные растворы (Панет и Годлевский);

2) коллоидное поведение изотопов полония, висмута и свинца в растворах объясняется адсорбцией их на случайных загрязнениях: коллоидах гидратов окисей, кремнекислоты, пыли и т. д.

При исследовании поведения в растворах полония, находящегося в сильно разбавленных концентрациях (до 10^{-14} М), и природы образования коллоидного состояния применялись следующие методы: адсорбционный — десорбционный, диализа, радиографии, центрифугирования, диффузии, электрофореза, экстракции, электрохимического выделения и ультрафильтрации.

Адсорбционно-десорбционный метод. Для изучения состояния микроколичеств радиоактивных изотопов в растворах, и в первую очередь полония, этот метод был предложен И. Е. Стариком [74—77].

Сущность адсорбционного метода состоит в изучении зависимости адсорбции изотопов от рН раствора, концентраций радиоактивных изотопов и посторонних электролитов и других факторов. Эти же факторы влияют на состояние изотопов в растворе. Следовательно, таким способом можно установить связь между количественной адсорбцией радиоактивного изотопа и его состоянием. Десорбция изотопа дает возможность судить о форме и прочности его связи с поверхностью. Изучение десорбции осуществляется тремя основными способами: определением степени обратимости адсорбции, замещаемости радиоактивного изотопа ионами различных элект-

ролитов и воздействием комплексообразователей на адсорбированный изотоп.

Метод диализа. Это прямой метод определения коллоидного состояния вещества. При диализе молекулы и ионы беспрепятственно проходят через поры специальных перегородок (изготовленных из медицинского коллодия, целлофана, пергаментной бумаги, животного пузыря и т. п.), через которые не могут проходить частицы коллоида. Этот метод был впервые применен Панетом [68, 69]. При диализе сильно разбавленных растворов большую роль играют адсорбционные процессы, которые искажают истинный эффект. Однако ролью адсорбции можно пренебречь при диализе растворов, содержащих макроколичества вещества.

Метод ультрафильтрации, так же как и метод диализа, позволяет непосредственно установить присутствие в растворе частиц коллоидных размеров, крупность которых определяется пропусканием раствора через ультрафильтры с различным диаметром пор [78].

Метод центрифугирования. В этом методе используются свойства, характерные для коллоидов и заключающиеся в их способности осаждаться под действием гравитационной силы (силы тяжести). Метод центрифугирования, ускоряющий процесс осаждения коллоидов, предложили Харрингтон [79], Шамье и Гийо [80] и позднее развили Гайсинский [81], А. П. Ратнер [82], И. Е. Старик [75, 76]. Так же как и при диализе, явление адсорбции может искажать результаты при исследовании состояния вещества в микроколичествах.

Метод диффузии. Впервые применен Хевеши [83—85] при установлении связи между значениями коэффициентов диффузии и валентностью радиоактивных изотопов.

Метод электрохимического выделения. Применяемый при изучении состояния микроколичеств радиоактивных изотопов в растворах метод основан на том, что значение потенциала выделения зависит от концентрации ионов радиоактивного изотопа в растворе и не зависит от природы электрода.

Метод радиографии. Впервые этот метод применили Шамье [86—90] и Харрингтон [79] для изучения состояния радиоактивных изотопов в растворах и газовых средах. Метод дает возможность по виду полученных радиографий растворов установить дисперсность радиоактивных частиц. Если в растворе изотоп находится в виде

агрегатов (истинных или адсорбционных коллоидов), на радиографиях наблюдаются неравномерные почернения. При ионодисперсном состоянии происходит равномерное почернение фотопластинки.

Метод экстракции. Этот метод заключается в установлении зависимости коэффициента распределения радиоактивного изотопа между двумя несмешивающимися растворителями от формы нахождения его в этих фазах. Теоретические основы изучения форм нахождения вещества в растворах методом экстракции можно найти в работе Ридберга.

Используя различные методы исследования состояния изотопов полония в растворах, ученые получили первые сведения о поведении микроколичеств радиоактивных элементов.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛОНИЯ

При изучении состояния полония в растворах методом электрофореза и адсорбции Годлевский [91] установил, что частицы ^{218}Po , образующегося в результате распада радона, в нейтральном растворе заряжены отрицательно. Это послужило доказательством отсутствия сорбции на поверхности бумажного фильтра, которая также заряжена отрицательно. Адсорбция полония на стекле была выявлена для очень малых концентраций в слабокислых растворах. По данным Ленг [92], адсорбция полония на стекле возрастает с понижением кислотности. Так, при 1 н. концентрации HNO_3 сорбция составляет $\sim 10\%$, при 10^{-2} н. — 11,5, при 10^{-5} н. — 17,0 и в нейтральном растворе достигает 21%.

По данным И. Е. Старика [77], адсорбция полония на стекле, пергаменте, различных коллоидах и угле в зависимости от pH и состава растворов имеет максимум, соответствующий 0,1 н. концентрации кислоты или щелочи (табл. 46), независимо от вида и состава сорбента, за исключением уксусной и винной кислот.

Таблица 46

Адсорбция полония в различных средах, %

Концентрация кислоты, н.	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CH_3COOH	$\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_6$	KOH	NaOH
1	43	42	32	62	16	12
0,1	61	60	37	40	47	47
0,01	47	48	48	33	29	31

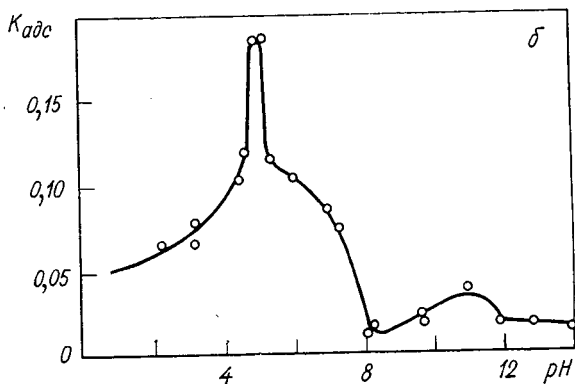
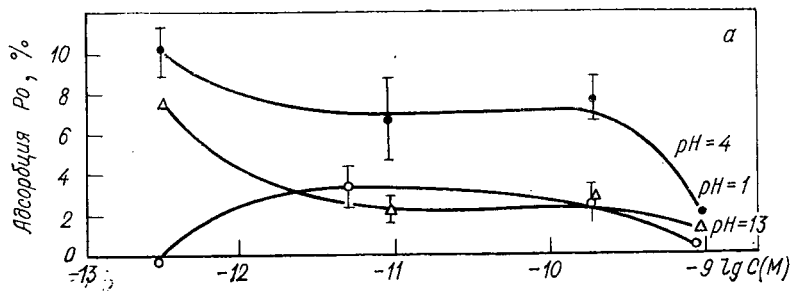


Рис. 22. Адсорбция полония на стекле:

а — при разных концентрациях изотопа в кислых и щелочных растворах;
б — при концентрации изотопа 10–12 М.

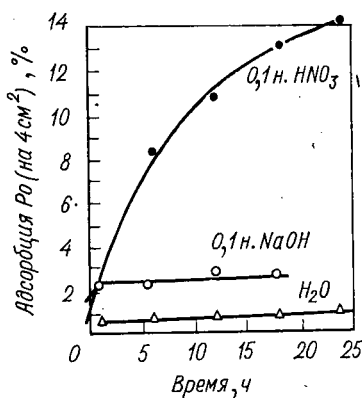


Рис. 23. Адсорбция полония на кварце.

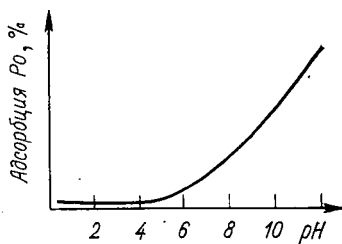


Рис. 24. Адсорбция негидролизующихся изотопов полония на стекле.

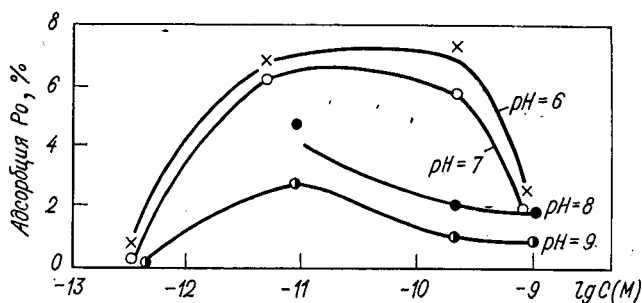


Рис. 25. Адсорбция полония на стекле при разных значениях концентрации полония в растворе и pH от 6 до 9.

Адсорбция полония на стеклах различного состава в зависимости от pH и концентрации раствора показана на рис. 22—24. Во всех случаях наблюдается минимум адсорбции из слабощелочной среды (pH=8÷9). Наибо-

Таблица 47

Адсорбция полония на стекле

Концентрация Po , М	pH	Адсорбция, %		
		1-я	2-я	3-я
$8,3 \cdot 10^{-12}$	1,2	2,2	1,8	1,3
	4,2	6,6	2,9	3,2
	5,8	7,0	1,0	0,8
$5,2 \cdot 10^{-12}$	7,2	6,2	2,7	1,9
	8,0	4,9	3,1	2,4
	9,3	2,8	2,6	2,2
	11	3,3	1,5	1,4
$1,8 \cdot 10^{-10}$	1,2	2,6	1,0	1,1
	4,2	7,6	7,2	4,1
	6,0	7,2	2,3	1,1
	7,2	5,5	3,4	2,0
	8,0	1,8	2,1	1,7
	9,0	0,9	0,5	0,4
	11	2,5	2,5	1,4
$7,7 \cdot 10^{-10}$	1,1	1,1	0,9	0,9
	4,2	1,9	2,7	2,3
	6,1	2,2	2,6	2,6
	7,1	1,6	1,5	1,5
$8,1 \cdot 10^{-10}$	8,1	1,6	0,6	0,6
$8,8 \cdot 10^{-10}$	9,1	0,5	0,6	0,5
	11	0,3	0,2	0,2

лее интенсивно полоний адсорбируется при рН от 4,8 до 5,6.

Увеличение адсорбции при снижении рН характерно для ионообменной адсорбции и указывает на то, что полоний до $\text{pH} \approx 6$ находится в ионном состоянии. При повышении рН происходит гидролиз полония и уменьшается его адсорбция.

На рис. 25 приведена зависимость адсорбции полония на стекле от концентрации его в растворе при рН от

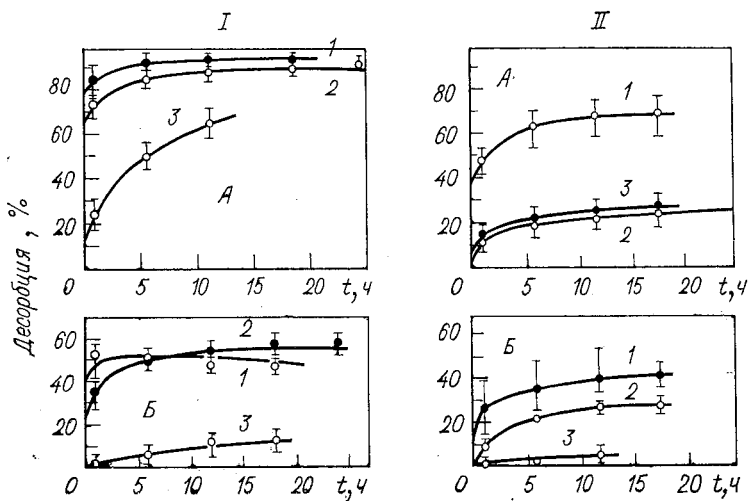


Рис. 26. Десорбция полония со стекла:

I — десорбция 1 н. HNO_3 ; *II* — десорбция 0,1 н. NaOH ; *A* — стекло Л-36; *Б* — кварц; кривые 1 — H_2O ; 2 — 0,1 н. NaOH ; 3 — 0,1 н. HNO_3 соответствуют условиям сорбции полония.

6 до 9. Из кривых адсорбции видно, что процент осаждения полония из раствора, содержащего $8 \cdot 10^{-10}$ М, значительно меньше, чем при более низких концентрациях, но по абсолютной величине количества адсорбированного полония почти одинаковы. Это говорит о сорбционном насыщении поверхности стекла полонием. Предельное количество полония, адсорбируемого стеклом, составляет $5 \cdot 10^{-14}$ г-атом/см². Поэтому при хранении растворов малой активности потери полония за счет адсорбции могут быть очень существенны и они ничтожно малы для растворов высокой концентрации. В табл. 47 приведены данные по адсорбции полония на стекле [77, с. 59]. Процент

сорбции полония на стекле растет до $pH \approx 6$ и падает при $pH > 6$.

Первая, вторая и третья адсорбции соответствуют повторной сорбции из одного и того же раствора, которые, как видно, мало отличаются при $pH = 1,2$ (полоний находится в ионном состоянии) и при $pH = 8 \div 9$ (в результате гидролиза образуются нерастворимые соединения полония). Небольшое различие при повторных операциях указывает на существование равновесия между растворимой и нерастворимой частями.

И. Е. Старик и Н. Г. Розовская [93] изучали десорбцию полония кислотой и щелочью и установили, что величина десорбции зависит от условий, при которых полоний был сорбирован. Результаты по десорбции с помощью 1 н. HNO_3 и 0,1 н. $NaOH$ приведены на рис. 26. Из этих данных видно, что максимальная десорбция имеет место в тех случаях, когда полоний адсорбируется из нейтрального раствора (H_2O). Эти наблюдения согласуются с данными по адсорбции, когда при $pH = 8 \div 9$ полоний переходит в слабоадсорбируемую форму, которая очень непрочна удерживается на поверхности стекла.

КОЛЛОИДНАЯ ФОРМА ПОЛОНИЯ

Изучение коллоидной формы нахождения полония в растворе с применением методов диализа и ультрафильтрации [69, 75, 82] показало, что при ультрафильтрации нейтральных растворов полония через ультрафильтры с диаметром пор $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ м задерживаются все коллоидные частицы: мелкодисперсные, образованные нерастворимыми соединениями полония, и крупнодисперсные коллоидные загрязнения с адсорбированным на них полонием. В табл. 48 [82] показана задерживае-

Таблица 48

Ультрафильтрация растворов полония

pH	Задержано Р _о , %	pH	Задержано Р _о , %	Концентрация реагента, н.	Задержано Р _о , %
1,0	2	5,7	90	0,15	100
1,7	22,7	6,0	93	0,47	71
3,0	79,2	8,0	90		
4,1	43,3	9,0	85		
5,1	91,0	9,4	94		
5,5	88,4				

мость полония при ультрафильтрации. Результаты опытов по диализу, поставленных А. П. Ратнером, подтверждают правильность высказанного предположения о существовании обеих групп коллоидных частиц (табл. 49). Из таблицы видно, что при $pH \approx 8$, когда значительная часть полония находится в виде мелкодисперсных частиц, он проходит через диализатор в очень малой степени. При $pH = 2 \div 4$, когда основная часть полония находится в виде грубодисперсных частиц, он в большей степени проходит из раствора через диализатор.

Таблица 49

Диализ растворов полония

pH	2,0	2,0	4,2	7,6	8,0
Время, дни	10	17	10	10	17
Отношение активности внешней среды к активности внутренней среды	0,72	1,0	0,80	0,10	0,66

Методом центрифугирования наиболее убедительно было доказано существование истинных и адсорбционных коллоидов. Гайсинский [94], Гийо [95], Шамье и Корвезе [96] исследовали зависимость процента выделения полония при центрифугировании от концентрации H^+ и OH^- ионов в HCl , HNO_3 , $NaOH$, NH_4OH . Максимальное выделение они наблюдали в растворах 10^{-5} н. HNO_3 , 6×10^{-3} н. $NaOH$ и 0,1 н. NH_4OH . Зависимость процента центрифугирования от pH раствора была изучена для установления существования двух типов коллоидных ча-

Таблица 50

Центрифугирование растворов полония

pH	Выделение Po, %	pH	Выделение Po, %	Концентрация реагента, н.	Выделение Po, %
1,7	25,4	5,9	43,8	0,15	91
3,0	54,5	6,0	22,0	0,47	71
4,1	29,5	8,0	29,0		
5,1	53,3	9,0	46,0		
5,5	51,5	9,4	83		

стиц. Как видно из табл. 50, максимум осаждения полония находится при $pH \approx 3 \div 5$ и в щелочной среде (0,15 н. NH_4OH).

Методы центрифугирования, применяемые для исследования состояния полония в растворах, во много раз ускоряют процесс выделения коллоидов и усиливают действие гравитационной силы. Осаждение полония под действием гравитационной силы показано в табл. 51 (по

Таблица 51

**Действие гравитационной силы на растворы полония
(по данным Лахс и Вертенштейн)**

Продолжительность опыта, ч	Активность раствора в столбе жидкости на расстоянии от поверхности раствора, см					Начальная активность раствора, делений/мин
	2,5	18,5	34	50	54	
20	0,465	0,850	0,855	1,804	6,603	1,480
20	0,670	0,870	0,880	1,210	1,805	1,450
40	—	0,210	0,584	1,085	1,770	0,852

данным Лахс и Вертенштейн) и в табл. 52 (по данным И. Е. Старика) [77, с. 46]. В опытах Старика (см. табл. 52) при большей экспозиции (5 дней) изменения активности по высоте не наблюдалось.

Таблица 52

**Действие гравитационной силы на растворы полония
(по данным И. Е. Старика)**

Щелочной раствор		Кислый раствор	
Отрезок трубки, см	Средняя активность столба жидкости, отн. ед.	Отрезок трубки, см	Средняя активность столба жидкости, отн. ед.
6—25	28,4	6—26,5	24,2
25—49	28,2	26,5—49	25,5
49—47	28,5	49—75	24,3

Гайсинский и Шамье при исследовании влияния концентрации полония в растворе на его выделение (в %) центрифугированием использовали очищенный нитрат полония, концентрация которого в растворе менялась на 3—4 порядка (10^{-10} — 10^{-7} и 10^{-12} — 10^{-8} М). Полученные ими результаты представлены в табл. 53. В растворах при концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ н. HNO_3 выделение

Осаждение полония при центрифугировании

Активность Po, э. е.*	Осаждение Po, %	Активность Po, э. е.	Осаждение Po, %
	$5 \cdot 10^{-2}$ н. HNO_3		$2,4 \cdot 10^{-6}$ н. HNO_3
0,68	37	0,728	49,6
3,85	19,4	1,062	46,2
6,7	6,0	11,85	24,0
5,85	3,3	14,26	32,5
	$8 \cdot 10^{-4}$ н. HNO_3	68,7	41,0
0,069	53,7	196,7	75,6
0,20	32,5		Бидистиллирован-
4,9	15,9		ная вода
53,7	9,1	0,317	26,7
	$2 \cdot 10^{-5}$ н. HNO_3	4,6	25,0
0,05	36,8	83,3	15,8
0,359	35,0	119,5	48,7
23,9	84,3		
35,8	91,0		

* При работе с индикаторными количествами полония активность раствора определялась по ионизационному току и выражалась в электростатических единицах (э. е.).

полония центрифугированием плавно уменьшается с увеличением его концентрации и проходит через минимум в растворах нейтральных (бидистиллированная вода) и близких к ним ($2,4 \cdot 10^{-6}$ н. HNO_3).

Обсуждение результатов привело Гайсинского и Шамье к объяснению условий образования коллоидной формы полония:

1) при относительно высокой кислотности или очень малой концентрации полония большую роль играет адсорбция полония на стенках сосуда и на присутствующих загрязнениях;

2) в растворах, близких к нейтральным и с большой концентрацией полония, центрифугируются в основном истинные коллоиды полония.

И. Е. Старик [75] также изучал зависимость центрифугирования полония от концентрации его в растворе. Установлено, что при $\text{pH} = 1 \div 4$, когда полоний находится преимущественно в ионном состоянии, выделение из раствора центрифугированием уменьшается с увеличением концентрации полония, что свидетельствует о насыщении адсорбента. В области $\text{pH} = 8 \div 9$ процент выделе-

ния полония очень мал и не зависит от его концентрации. Это указывает на малую адсорбируемость полония в этих условиях и на существование лишь мелкодисперсной фазы полония, вероятно, не отделяемой центрифугированием.

На протекание процесса адсорбции полония на взвешенных частицах, присутствующих в растворах в виде загрязнений, указывают данные по увеличению процента центрифугирования в зависимости от длительности хранения растворов, содержащих полоний [81, 97]. Так, непосредственно после приготовления раствора полония в 10^{-5} н. HNO_3 центрифугированием выделялось 35% Po, через неделю — 48%, а через 45 дней — 71%. При хранении растворов в стеклянной посуде через 8 дней осаждается полония больше, чем при хранении в течение 2 дней. Для парафинированных сосудов такой зависимости не наблюдается.

Некоторые авторы отмечают влияние на состояние полония в растворах различных катионов [96], изменения концентрации добавленного электролита [98]. Гайсинский наблюдал, что в 1 н. растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при концентрации полония $7,7 \cdot 10^{-9}$ г-атом/л активность раствора практически не уменьшается даже при длительном центрифугировании. Но при подщелачивании раствора NH_4OH центрифугированием удаляется 42—100% Po. Удаление полония из раствора центрифугированием может достичь очень большого значения при добавлении в 0,1 н. HNO_3 пирогаллола (98%) или CH_3COOH (6%).

ГИДРОЛИЗ ПОЛОНИЯ

В первых работах М. и П. Кюри было отмечено, что при гидролизе нитрата висмута происходит выделение полония. Замечено также, что полоний выделяется в основном при гидролизе слабокислых нитратных растворов; осадок нитратов полония нерастворим в разбавленных кислотах и в концентрированной HNO_3 .

Жолио [99] наблюдал осаждение микроколичеств полония из растворов разбавленной HNO_3 ($< 0,1$ н.); максимальное выделение достигается при концентрации HNO_3 в пределах $(2 \div 4,7) \cdot 10^{-5}$ н. [100]. С увеличением концентрации кислоты до 0,05 н. Шамье и Гайсинский [81] наблюдали уменьшение количества полония, выпадающего в осадок.

На количественную оценку процесса гидролиза полония из слабокислых растворов, по-видимому, влияет явление адсорбции полония на стенках стеклянной посуды или на следах двуокиси кремния, переходящей в раствор из стенок колб. В солянокислых растворах гидролиза полония не обнаружено до 1 н. концентрации HCl , но он происходит заметно в 0,1 н. HCl .

Большинство работ по гидролизу полония носит качественный характер. Однако установлены области кислотности, в которых происходит гидролиз: в области $\text{pH} = 1 \div 4$ полоний находится в ионном негидролизованном состоянии; при $\text{pH} = 6 \div 7$ наблюдается гидролиз и образование положительно заряженных коллоидных частиц; при $\text{pH} = 8 \div 13$ существует равновесие ионов полония с его нерастворимыми соединениями.

В результате изучения поведения полония, находящегося в растворах в виде микроконцентраций (10^{-7} — 10^{-12} М), И. Е. Старик [77] дает следующее объяснение его состоянию.

1. Полоний в водных растворах до $\text{pH} = 7 \div 8$ существует в виде гидролизированных в той или иной степени ионов.

2. Ионы полония в области $\text{pH} = 2 \div 5$, где их адсорбционная способность максимальна, могут образовывать псевдоколлоиды за счет адсорбции на случайных коллоидных загрязнениях раствора.

3. При $\text{pH} \approx 7$ достигается произведение растворимости гидроокиси полония, равное 10^{-37} — 10^{-38} .

4. Полоний в области $\text{pH} = 8 \div 9$ существует в виде коллоидной гидроокиси, заряженной отрицательно и чрезвычайно мелкодисперсной. Если адсорбция истинных коллоидных частиц на загрязненных растворах невелика, то они не осаждаются центрифугированием.

5. В сильно щелочных растворах образуются анионы типа PoO_3^{2-} .

СООСЖДЕНИЕ ПОЛОНИЯ

При первых исследованиях химических свойств полония и изучении его состояния в растворах концентрация полония была исключительно низка и составляла 10^{-8} — 10^{-10} г/мл. Количества вещества были настолько малы, что не давали возможности наблюдать образования видимых осадков. Не было ясно, что же происходит с не-

весомыми количествами вещества при проведении различных реакций.

Применение описанных выше методов исследования: адсорбции, диализа, центрифугирования, ультрафильтрации и радиографии, дало возможность обнаружить в слабых растворах гидролиз полония и образование коллоидов. Эти исследования носили качественный характер.

Первое систематическое изучение поведения микроколичеств радиоактивных (10^{-7} — 10^{-10} г/мл) элементов в растворах было сделано Фаянсом и Панетом. Разработанная ими теория осаждения и адсорбции известна в радиохимии как правило осаждения и адсорбции Фаянса—Панета, которое формулируется следующим образом: «Радиоактивный элемент в форме катиона тем сильнее адсорбируется выделяющимся или заранее образованным осадком, чем меньше растворимо соединение, которое он образует с анионом осадка».

Однако это правило оказалось по мере накопления опытных данных в противоречии с наблюдаемыми явлениями поведения вещества. В 1926 г. О. Ган пришел к заключению, что одна только малая растворимость не может быть единственным условием, определяющим соосаждение этих очень малых количеств вещества.

Опытные данные указывали на существенную разницу между истинными соосаждением и адсорбцией. Если происходит соосаждение, то посторонний ион распределяется по всему объему осадка и может быть удален из него только при растворении самого осадка. В случае адсорбции можно удалить адсорбированное соединение с сорбирующей поверхности, не изменяя самого осадка. Повышение температуры, прибавление сильных кислот приводит к уменьшению или даже к полному подавлению адсорбции. Поэтому правило соосаждения Фаянса и Панета было сформулировано О. Ганом [101] для двух различных процессов в следующем виде: «Соосаждение с носителем сопровождается образованием смешанных кристаллов или систем, напоминающих смешанные кристаллы. В этом случае микрокомпонент входит в осадок изоморфно».

До О. Гана такую же мысль высказывали Стремгольм и Сведеберг (1909 г.) и В. Г. Хлопин (1924 г.).

Если нет изоморфизма между микрокомпонентом и осаждаемым элементом-носителем, осаждение все же мо-

жет произойти в результате ионного обмена или других адсорбционных процессов, или образования радиоколлоидов. В этих случаях соблюдается приближенное правило: «Микрокомпонент адсорбируется твердым телом или соосаждается с ним, если он образует трудно растворимое соединение с ионом макрокомпонента противоположного знака (Фаянс, Панет). Процесс облегчается, если вещество имеет большую поверхность и несет электрический заряд, противоположный заряду ионов микрокомпонента (О. Ган).

О. Ганом был сформулирован и адсорбционный закон: «... осаждение является поверхностным явлением; осаждение в этом случае легко может быть увеличено или уменьшено, процесс сопровождается образованием обратимых адсорбционных соединений».

Впервые соосаждение полония с висмутом обнаружили М. и П. Кюри при наблюдении за возрастанием радиосактивности растворов, получавшихся при переработке урановой руды в поисках новых элементов. (При этом они же установили положение нового элемента в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.)

Метод соосаждения в том виде, как его применяли М. и П. Кюри, заключался в добавлении к раствору, содержащему микроколичества вещества (Ро), заметных количеств химического элемента, образующего в этом растворе осадок. Этот элемент выполняет роль носителя, если при этом осаждается и микрокомпонент (Ро). Захват микрокомпонента осадком, обнаруживаемый по увеличению активности осадка и убыли активности раствора, объясняется образованием соединения полония, изоморфного соединению, образуемому носителем (изоморфное включение). В этом случае, оказывается, применим закон распределения Бертелло—Нернста, и отношение концентраций полония в твердой фазе и в растворе должно быть постоянным при изменении количества носителя.

Количественные результаты по распределению вещества между кристаллами и раствором были систематизированы и объяснены в трудах В. Г. Хлопина и его учеников [102] и О. Гана [101].

В настоящее время правило соосаждения формулируется следующим образом: «Микрокомпонент захватывается твердым телом, образующимся путем кристалли-

зации или осаждения, если этот микрокомпонент может участвовать в нормальном построении решетки, т. е. если он образует кристаллы, изоморфные с кристаллами макрокомпонента».

Одним из первых методов выделения полония было осаждение его сероводородом. Полоний в виде сульфида осаждался вместе с другими нерастворимыми сульфидами (Pb, Cu, Bi и др.) из солянокислых растворов. Эта операция дает возможность отделить полоний от большого числа химических элементов. Полученный осадок сложного состава обрабатывают сернистым аммонием для удаления As, Sb, Sn. Полоний отделяется от осадка возгонкой в вакууме [103].

Полоний может быть отделен от висмута (RaE) из очень слабого азотнокислого раствора путем осаждения его с теллуридом свинца. Для этого раствор, содержащий Po, Pb и Bi, нагревают с теллуровой кислотой. С образующимся теллуридом свинца осаждается большая часть полония [104]. Выделить полоний из раствора облученного висмута, присутствующего в больших концентрациях, можно соосаждением его с элементарным теллуридом [105, 106].

В аммиачном растворе микроколичества полония почти количественно захватываются гидроокисью висмута, однако при этом никогда не достигается полное удаление полония из раствора. Детальное изучение процесса распределения полония между осадком гидроокиси висмута и раствором показало, что в этом случае имеет место сорбция [5, 77].

Осаждение микроколичеств полония с нерастворимыми гидроокисями тщательно изучали Кюри и Дебьерн. Они установили, что в присутствии висмута и теллура при уменьшении кислотности раствора сначала осаждается гидроокись висмута, затем полоний, по-видимому в виде гидроокиси, и наконец теллуристая кислота. Можно произвести сравнительно полное отделение полония от гидроокиси висмута обработкой осадка 2 н. раствором щелочи. Осаждение микроколичеств полония с гидроокисью висмута наиболее полно достигается аммиаком.

Аналогичный процесс соосаждения Po(IV) наблюдается при осаждении его с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из слабокислого раствора, в котором полоний и железо гидролизуются и образуют труднорастворимые основные соли или гидроокиси. Растворимость микроколичеств соединений полония

в щелочной среде достигает минимального значения в случае 0,1 н. раствора NH_4OH или 0,007 н. раствора NaOH .

Явления осаждения (или соосаждения) и смешанной кристаллизации, широко используемые в радиохимии для изучения химических и электрохимических свойств радиоактивных элементов, не всегда могут быть успешно интерпретированы. Факт одновременного осаждения двух элементов из растворов при использовании соответствующего реагента указывает лишь на вероятность сродства этих элементов.

Определить достоверно химические свойства вещества можно, только рассматривая совокупность явлений увлечения в осадок вещества, присутствующего в крайне низких концентрациях.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛОНИЯ

Изучение электрохимических свойств вещества—один из методов исследования химических свойств элемента. При α -распаде материнского вещества с известными свойствами вновь образующийся элемент имеет массу на 4 единицы, а заряд на 2 единицы меньше. Этот элемент является более отрицательным и смещается на две клетки влево. При β -распаде образующийся элемент имеет ту же массу, но является более электроположительным и смещается на одну клетку вправо (правило смещения Фаянса — Содди). Это очень существенное правило все же не дает полной характеристики химических свойств элемента.

Валентность радиоактивных элементов определялась путем изучения коэффициентов диффузии и подвижности их ионов. Измерение электрохимических потенциалов сделало возможной классификацию этих веществ, которая вытекала из их свойств, и благодаря этому удалось прийти к заключению относительно химического тождества некоторых из них [99].

Изучение электрохимических свойств полония было первым исследованием свойств радиоактивных элементов, которые находятся в растворе в крайне разбавленных концентрациях, достигающих 10^{-14} М. Изучение столь малых концентраций вещества в растворе до открытия радиоактивных элементов было недоступным в связи с отсутствием методов их обнаружения. Химия вещества, находящегося в сильном разбавлении, стано-

вится доступной для исследования в первую очередь благодаря наличию радиоактивного изотопа.

Первые исследования по изучению электрохимических свойств полония были выполнены в 1902—1903 гг. Марквальдом и фон Лерхом. Эти авторы впервые отметили, что полоний может быть выделен из кислого раствора

путем контактного осаждения на медной и даже на серебряной пластинке. Однако на основании этих данных определить химические свойства полония и уточнить его место в ряду напряжений было еще невозможно.

Определение электрохимического потенциала в азотнокислом растворе было сделано Хевеши и Панетом в 1913—1914 гг. Полученные ими результаты дали возможность найти нормальный электрохимический потенциал полония, равный 0,57 в и объяснить ту легкость, с которой полоний вытесняется из своих растворов. Другие измерения электрохимического потенциала выделения полония при температурах 18—20 °С дали среднее

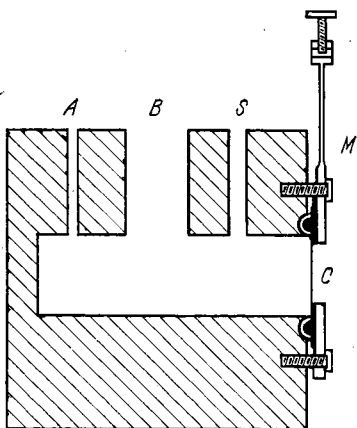


Рис. 27. Электролитическая ячейка, построенная по модели Ф. Жолио:

А, В, С — отверстия для анодного провода, мешалки и других деталей; С — место подключения катода; М — прижимное кольцо.

значение $+0,60$ в, отнесенное к нормальному каломельному электроду с 0,1 н. раствором KCl.

В работе Таммана и Вильсона [107] наблюдалось, что выделение полония на менее благородных металлах, таких, как медь, серебро и другие, происходит очень активно и обусловлено тем, что полоний замещает металл, из которого состоит электрод. Выделение полония на благородных металлах, золоте и платине всегда идет слабо и обусловлено, по-видимому, явлением адсорбции.

Фундаментальным исследованием электрохимических свойств полония является работа Ф. Жолио [99]. Им разработана методика определения и конструкция электрохимической ячейки (рис. 27) в сочетании с ионизационной камерой, которые позволяют установить критический

потенциал выделения полония на индикаторных количествах вещества. При этих исследованиях была выявлена роль α -излучения радиоактивного элемента в протекании электрохимического процесса. Метод, примененный Ф. Жолио, является усовершенствованным методом Хевеши и Панета.

На рис. 28 приведены кривые кинетики катодного осаждения полония из азотнокислого раствора (зависи-

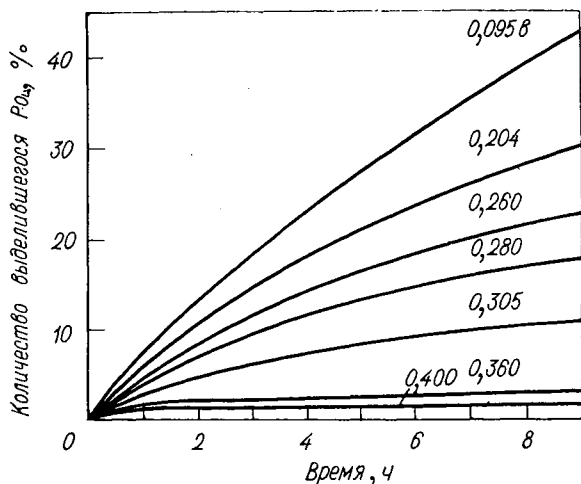


Рис. 28. Кинетика катодного осаждения полония.

мость количества осажденного полония от времени) при данном постоянном потенциале на золотых электродах. Жолио установил, что быстрота осаждения полония определяется скоростью, с которой полоний диффундирует в жидкости. Закон выделения выражен им в виде следующего уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{KDS}{\Delta} \left(\frac{N_0 - n}{V} - an \right),$$

где K — отношение числа соударений, благоприятных для осаждения, к общему числу соударений активных ионов с поверхностью электрода; D — коэффициент диффузии этих ионов; S — поверхность электрода; Δ — толщина жидкого слоя, прилегающего к электроду; N_0 — число активных катионов, первоначально имеющихся

в растворе; n — число катионов, разряжающихся за время t ; V — объем раствора; a — отношение концентрации активных ионов в жидком слое, прилегающем к электроду, к n .

Когда потенциал электрода уменьшается, K стремится к единице (K не зависит от концентрации). Уравнение принимает вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{\Delta V} (KN_0 - n).$$

Ф. Жолио установил, что в среде HNO_3 критические потенциалы выделения активных катионов и анионов соответственно равны $+0,37 \pm 0,02$ в/г/г $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (1 н.) на катоде и $+1,12 \pm 0,03$ в/г/г $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ (1 н.) на аноде и не зависят от концентрации полония в растворе в интервале 10^{-11} — 10^{-8} н. (табл. 54).

Таблица 54

**Критические потенциалы выделения полония:
из различных растворов по отношению к нормальному
каломельному электроду**

Раствор	Критический потенциал выделения, в		Температура, °C
	на катоде	на аноде	
Азотнокислый	$+0,37 \pm 0,02$	$+1,12 \pm 0,03$	—
Сернокислый	$+0,35$	$+1,13$	18
Уксуснокислый	$+0,36$	$+1,07$	19
Щавелевокислый	$+0,02$	Не наблюдался	20
Хромовокислый	Не наблюдался	$+1,08$	19

Гайсинский и Кох [108] по экстраполяции значений критического потенциала, полученного Ф. Жолио для Po^{4+} , нашли значение нормального (электродного) потенциала осаждения полония из азотнокислых растворов E_h^0 ($\text{Po}_0/\text{Po}^{4+}$), равное 0,77 в [для индикаторных количеств (10^{-9} М)].

Бегнал и Фреeman [109] определили экспериментально E_h^0 для миллиграммовых количеств и нашли для 10^{-4} — 10^{-5} М значение, равное $+0,76$ в. Однако они отметили, что при осаждении нескольких атомарных слоев выявляются вторичные химические эффекты, обусловленные поглощением излучения и маскирующие истинные процессы.

Жолио определил критические потенциалы выделения активных ионов, соответствующих различным солям по-

лония: сульфат полония, уксуснокислый полоний, щавелевокислый полоний, хромовокислый полоний. В этих исследованиях было установлено: полоний как металл

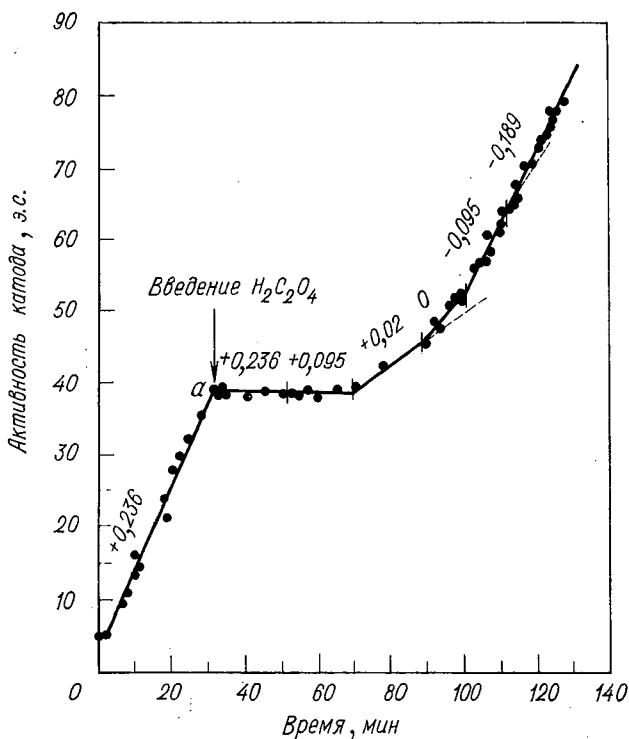


Рис. 29. Кривая изменения катодного осаждения полония при добавлении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

может давать соли, соответствующие двум степеням окисления; металлоидные свойства полония в кислой среде могут быть охарактеризованы существованием анионов, образующихся в результате гидролиза соединений этого элемента.

Реакции окисления и восстановления соединений полония изучались путем наблюдений за изменением хода кривой кинетики их выделения при добавлении соответствующих реагентов. На рис. 29 показана кривая изменения осаждения полония при добавлении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, где

точка «а» соответствует моменту введения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Наблюдаемая остановка процесса осаждения и некоторый спад активности катода соответствуют прекращению выделения и началу растворения. Последующее возрастание активности катода отвечает разложению соли в чистой щавелевой кислоте. Установлено, что необходимо различать два активных катиона, соответствующих различной степени окисления полония. Один из этих катионов получается в результате электролитической диссоциации соли полония в средах HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH и, возможно, HCl . Он характеризуется, как уже говорилось, потенциалом выделения $+0,37 \pm 0,26$ в/гг $\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ (1 н.). В присутствии восстановителей значение этого потенциала падает до $+0,10$ в [110, 111]. Другой, более электроположительный катион образуется в восстановительной среде ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 в уксуснокислой среде) и характеризуется потенциалом $+0,02$ в/гг $\text{Cl}_2 \cdot \text{KCl}$. В сильно окисляющей среде ($\text{H}_2\text{C}_8\text{O}_4$) почти весь полоний выделяется на аноде. Присутствие восстановителей препятствует анодному выделению.

Гайсинский при изучении химических свойств полония также использовал электрохимический метод. Им было найдено восстановление $\text{Po}(\text{IV})$ до состояния низшей валентности при действии H_2O_2 и гидразина, образование пирогалловой нерастворимой соли, восстановление анодных осадков полония и изотопов висмута щавелевой и винной кислотами и пр. [112]. Автор отметил, что на скорость осаждения полония влияет концентрация присутствующих посторонних ионов и молекул, температура раствора, состояние поверхности и другие факторы. Присутствие посторонних ионов в растворе может препятствовать осаждению полония. Например, при осаждении на серебре процесс затрудняется в присутствии иона Fe^{3+} или Hg^{2+} [113], но достаточно добавить в раствор восстановитель, как процесс возобновляется. Если к солянокислому раствору добавить тиомочевину, полоний осаждается даже на более благородном металле — золоте вследствие наличия на поверхности золота комплексных ионов $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_9\text{Au}$, поддерживающих потенциал подложки на более низком уровне. В отсутствие тиомочевины полоний в очень небольших количествах может отлагаться на золоте, так как наблюдаемый процесс непостоянен и зависит от многих факторов, и в первую очередь от характера обработки поверхности.

Теоретическая обработка результатов электрохимического осаждения приводит к описанию процесса осаждения, как произвольного, так и с наложением на электроды потенциалов, изотермой Фрейндлиха:

$$a_d = K a_s^{1/n},$$

где a_d — максимальное количество осажденного вещества на 1 см^2 , a_s — количество вещества в 1 см^3 , оставшееся в растворе при равновесии.

Такие изотермы были получены для осаждения полония на золоте, платине и палладии [107] и радиоактивных изотопов свинца и висмута на серебре, золоте и никеле [114—116].

Жолио определил электрохимические потенциалы висмута и теллура. Это способствовало определению химических свойств полония и его места в периодической таблице элементов. Нормальный электрохимический потенциал висмута был найден равным $-0,05 \pm 0,01$ в (при 18°C). Измеренные и вычисленные потенциалы приведены в табл. 55. Потенциал осаждения теллура из 0,001 М

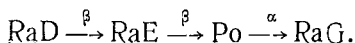
Таблица 55

Критические потенциалы выделения висмута на серебре и золоте, в (по отношению к насыщенному каломельному электроду)

Концентрация висмута, н.	10^{-5}	$8,5 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}	10^{-10}	$3 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-14}$
Потенциал:						
измеренный	-0,120	-0,172	-0,212	-0,215	-0,250	-0,265
вычисленный	-0,114	-0,163	-0,197	-0,216	-0,251	-0,277

раствора теллуристой кислоты при 19°C равен $-0,11 \pm \pm 0,01$ в относительно нормального каломельного электрода.

При контакте раствора, содержащего полоний в любых концентрациях, с поверхностью металлов (Cu, Bi, Ni и др.) происходит самопроизвольное осаждение полония. Впервые это свойство было обнаружено для Po(RaF)-, Bi(RaE)-, Pb(RaD)-элементов, связанных генетической цепочкой распада:



Описание процесса самопроизвольного осаждения (или спонтанного, как принято говорить в настоящее время) было дано О. Ганом в книге «Прикладная радиохимия»: «Если металлическую пластинку или проволоку погрузить в раствор ионов другого электрохимически более благородного металла, находящегося в сильно разбавленной концентрации, то более основной металл будет растворяться, а более благородный осаждаться вследствие разряда более благородных ионов. В одном случае электрохимическое осаждение пропорционально концентрации присутствующих ионов, даже если они находятся в весовых количествах; в другом — максимальное количество выделившегося металла в отдельных системах соответствует только моноатомному покрытию. Такое осаждение обуславливается уже простым обменом в растворе между металлическими атомами и более благородными ионами». Наиболее характерным является процесс самопроизвольного осаждения полония на меди, железе, висмуте, теллуре, серебре из растворов HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и CH_3COOH .

Изучение рассмотренного процесса привело к использованию этого свойства для количественного выдсления полония из растворов.

При изучении электрохимических свойств полония и других радиоактивных элементов (и даже стабильных изотопов), находящихся в малых концентрациях, выявляется роль энергетической неоднородности металлической поверхности в том смысле, в котором она принимается современной теорией адсорбции.

В зависимости от происхождения неоднородности могут быть нескольких видов: микрокристаллические структурные дефекты; физические и механические дефекты; деформация и другие проявления мелких нарушений поверхности.

В таких неоднородных точках поверхности энергия взаимодействия между атомами подложки неодинакова, и в некоторых местах связи оказываются более слабыми. Другие точки служат как бы «ловушками», где преимущественно осаждаются атомы, и плотность осадка в них оказывается повышенной. Благодаря этим скоплениям атомы могут глубже проникнуть в подложку. Это явление было обнаружено при электролизе полония из крайне разбавленных азотнокислых растворов при авторадиграфическом анализе осадков [117].

На рис. 30 приведены фотографии полученного распределения пробегов α -частиц полония, электролитически осажденного на золоте. Процесс электролиза в этих опытах проходил кратковременно, и при этом было выделено всего 0,001 доля полония, находившегося в растворе (от 10^{-13} до $0,44 \cdot 10^{-9}$ М). Такое anomальное распределение полония на поверхности наиболее ярко выра-

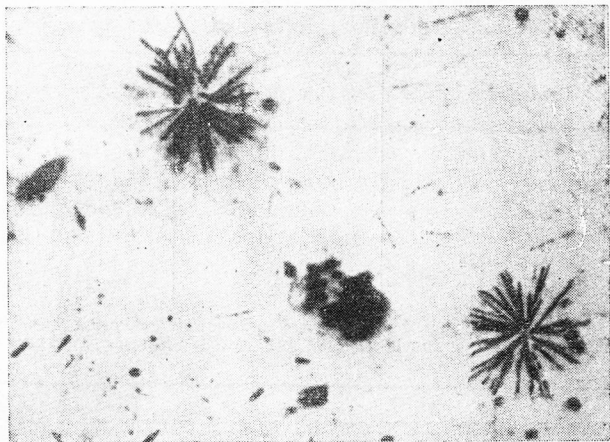


Рис. 30. Образование «звезд» при осаждении полония на золоте.

жается при осаждении его из растворов с низкой концентрацией. Зная, что интерметаллическая диффузия при комнатной температуре ничтожно мала, наблюдаемое явление можно объяснить частичным проникновением осажденных атомов в нарушенные точки поверхности. Иногда наблюдаются на поверхности электродов отдельные островки концентраций—«звезды», которые обязаны своим происхождением отложению полония на «центрах» поверхности или на ее загрязненных участках.

Очень большое значение при различного рода исследованиях, и в первую очередь электрохимических и адсорбционных процессов, имеет диффузия полония в водных растворах. Обоеднение прилегающих к твердым поверхностям объемов раствора становятся особенно существенным при работе с микроколичеством вещества. Скорость диффузии полония в растворах необходимо

учитывать при изучении кинетики процессов. Жолио при выводе закона электрохимического выделения полония указывал, что скорость осаждения на электродах определяется скоростью, с которой полоний диффундирует в жидкости, в слое, прилегающем к электроду. В выражение скорости выделения полония входит коэффициент диффузии ионов полония D (см. раздел 7). В табл. 56

Таблица 56

Коэффициент диффузии полония в различных растворах

Среда	D , см ² /сутки	Литература.
0,001 н. HCl	0,31	[69]
0,1 н. HCl	0,78	[66, 67]
0,1 н. HNO ₃	0,80	[66, 67]
0,1 н. H ₂ SO ₄	0,47	[66, 67]
0,1 н. (COOH) ₂	1,06	[66, 67]
0,5 н. NH ₄ OH	0,19*	[118]

* Вероятно, значение завышенное, так как не учитывалась возможная адсорбция на стенках, которая становится заметной при работе с микроколичествами вещества

приведены данные, характеризующие диффузию микроколичеств полония в растворах.

Впервые диффузию радиоактивных изотопов в растворах изучал Хевеши [83—85], который пытался установить связь между коэффициентом диффузии и валентностью радиоактивных изотопов. Панет [68, 69] использовал метод Хевеши для определения размера и молекулярного веса частиц радиоактивных элементов в бесконечно разбавленных растворах.

Изучение состояния микроколичеств радиоактивных элементов в растворах методом диффузии состоит в установлении связи между скоростью диффузии радиоактивного элемента, размерами и молекулярным весом его частиц. Поскольку раствор, содержащий микроколичества радиоактивного элемента, как правило, не отличается по составу от раствора, в который он диффундирует, то фактически частица изучается в однородной по составу среде. С помощью радиометрических методов анализа возможно изучение этих процессов для ультраразбавленных концентраций [66, 67].

В настоящее время используются следующие методы определения диффузии: диффузия в трубке [80]; диффу-

зия через пористую диафрагму [119, 120]; диффузия в капилляре [121, 122]; кинетика адсорбции на стенках счетчика [123, 124].

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ ПОЛОНИЯ

Короткоживущие изотопы полония (RaA , RaC') являются продуктами распада радона и присутствуют в среде, содержащей радон, в виде атомов, при осаждении которых на поверхности вместе с атомами других продуктов распада радона (RaB и RaC) образуется активный осадок. Активность осадка обусловлена испусканием α -, β - и γ -излучения и убывает во времени в соответствии с периодами полураспада входящих в его состав радиоактивных элементов.

Химическая идентификация RaA , атома отдачи и первого продукта α -превращения радона, благодаря тому, что его период полураспада (3,05 мин) достаточен для экспериментального наблюдения за поведением вещества, была произведена на основании изучения его электрохимических свойств и подвижности ионов [66, 67, 94]. RaA был классифицирован как изотоп полония. По закону смещения масс, атомный вес RaA был принят равным 218. Также экспериментальным путем были идентифицированы химические свойства RaB и RaC' и установлено, что они являются изотопами соответственно свинца (RaB) и полония (RaC'). Химическая идентификация RaC' ($T_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ сек), была недоступна для опытного наблюдения, и его свойства как изотопа полония с массой 214 устанавливались на основании правила классификации и расположения его в генетическом ряду среди продуктов распада радона.

Физическая характеристика процесса осаждения из воздуха атомов ^{218}Po , на которых в основном были изучены химические свойства короткоживущих изотопов полония, приведена ниже:

Скорость атомов отдачи, см/сек	$3,36 \cdot 10^7$
Энергия атомов отдачи, Мэв	$1,265 \cdot 10^6$
Коэффициент диффузии в воздухе, см ² /сек	0,06
Скорость осаждения свободных атомов ^{218}Po на стенку, см/сек	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Коэффициент переноса атомов отдачи ^{218}Po в воздухе [125] выражается уравнением

$$K(h) = N_B^C(T) / [\Delta N_A(t) - f_D(t) N_A^0],$$

Осаждение ^{218}Po из газовых сред

Состав газа	Адсорбент	Выход ^{218}Po	Примечание
Смесь радона и аммиака	Стеклянные стенки сосуда	50%	Остальная часть находится во взвешенном состоянии
Смесь радона с воздухом	Металлический диск, стержень, проволока	Небольшой	Выдержка в течение нескольких секунд дает практически чистый ^{218}Po
То же	Заземленные металлические стержни	Средний	Выход увеличивается в ряду $\text{Al} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Pt} < \text{Ni} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Au} < \text{Ag}$
"	Металлические стержни под отрицательным потенциалом	Наибольший	Установлено, что атомы ^{218}Po заряжены положительно
Ожиженный радон	Стенки трубки	Средний	Осажденный осадок легко смывается
Радон под давлением	» »	»	То же

где $K(h)$ — отношение числа атомов, перенесенных на данное расстояние h от источника, к числу распавшихся атомов;

$N_B^C(T)$ — число атомов отдачи ^{218}Po , перенесенных на расстояние h от источника к моменту времени T ;

$\Delta N_A(t)$ — число атомов ^{218}Po , распавшихся за время t ;

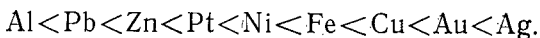
$f_D(t)$ — соответствующее значение вероятности;

N_A^0 — число атомов ^{218}Po в источнике.

На рис. 31 приведена зависимость изменения коэффициента переноса атомов отдачи в воздухе от расстояния до источника их возникновения.

По скорости осаждения атомов отдачи (^{218}Po) на поверхности металлов, находящихся под отрицательным потенциалом, заземленных и не заряженных, установлено, что атомы ^{218}Po заряжены положительно. В табл. 57 приведены некоторые данные, характеризующие процесс осаждения ^{218}Po из газовых сред, содержащих радон. Из таблицы видно, что наиболее полное соби́рание атомов отдачи из объема газа происходит на металлических стержнях или пластинках, находящихся под отрицатель-

ным потенциалом. На заземленных металлических стержнях выход увеличивается в ряду



Осадки, полученные самопроизвольным осаждением из воздуха или газа в виде активного налета, в основном легко удаляются с поверхности при промывании пластинок спиртом или слабыми растворами кислоты, что говорит о поверхностной физической сорбции вещества. Однако некоторые наблюдения показывают, что растворение активного осадка, который образуется за счет атомов отдачи, обладающих большой кинетической энергией, не всегда происходит количественно, и наблюдается глубинное внедрение атомов в поверхность. Удаление такого осадка с целью количественного извлечения вещества происходит при обработке его крепкой HNO_3 или смесью HNO_3 и HCl .

Осадки, полученные при самопроизвольном осаждении ^{218}Po на поверхности металлов из воздуха или газа, могут быть удалены нагреванием. Так, при нагревании пластинок на воздухе до 900°C полоний полностью улетучивается; при нагревании в среде кислорода до 700°C летучесть полония с осадков не обнаружена; удаление осадка полония при нагревании в атмосфере водорода до 600°C происходит полностью. Эти сведения о поведении полония при нагревании согласуются с данными по окислению и летучести окислов полония, полученными для ^{210}Po .

Сорбционное и электрохимическое поведение ^{218}Po изучалось в водных и органических растворах радона, в которых накапливаются короткоживущие изотопы полония ^{218}Po и ^{214}Po [126]. В табл. 58 приведены данные, характеризующие растворимость радона, выраженную в относительных единицах [74, с. 307].

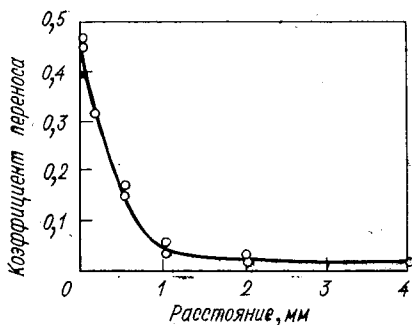


Рис. 31. Изменение коэффициента переноса атомов отдачи в воздухе.

Растворимость радона в жидкостях

Растворитель	Отношение концентраций радона в жидкой и газовой фазах	
	18 °C	0 °C
Вода	0,285	0,52
Ацетон	6,30	7,99
Анилин	3,80	4,43
Бензол	12,82	16,34(+3 °C)
Этиловый спирт	6,17	8,28
Глицерин	6,21	—
Толуол	13,24	18,4
Ксилол	12,75	—

Данные по адсорбции ^{218}Po из растворов радона на разных материалах приведены в табл. 59. Для сравнения в таблице приведены также данные по адсорбции других короткоживущих продуктов распада радона: RaB, RaC. Наиболее сильная адсорбция наблюдается

Таблица 59

Адсорбционное осаждение ^{218}Po и изотопов свинца и висмута

Раствор радона	Адсорбенты	Адсорбция			Примечание
		^{218}Po	RaB	RaC	
Органический (этиловый эфир, бензол)	Пластины из Al, Zn, Fe, Pb, Ni, Sn, Cu, Ag, Pt	Сильная	Слабая	Слабая	Адсорбция сильнее на более благородных металлах
	Тонкодисперсные адсорбенты — измельченный кварц, глинозем, коксовый уголь, казеин	Очень слабая	Сильная	То же	—
Спиртовой	Металлические пластины	Слабая	То же	Сильная	—
	Порошкообразный неметаллический адсорбент	Сильная	Слабая	Нет данных	—
Водный	Стекло	То же	То же	Слабая	Вращающаяся стеклянная пластинка
	Фильтр из бумажных волокон	" "	" "	То же	Перезарядка отрицательного золя ^{218}Po путем добавки в раствор кислоты

на металлических поверхностях из органических растворов и проявляется сильнее на более благородных металлах. Из водных растворов адсорбция в наибольшей степени проявляется на стекле и бумажных фильтрах, в меньшей степени — на тонкодисперсных сорбентах (кварц, глинозем, уголь). Из спиртовых растворов на металлических поверхностях наблюдается незначительная адсорбция.

Электрохимическое поведение ^{218}Po изучалось для водных и некоторых органических растворов радона (табл. 60). Как видно из таблицы, ^{218}Po осаждается на аноде из водных растворов радона и из раствора радона в этиловом эфире. Из спиртового раствора радона ^{218}Po осаждается на катоде. В водных растворах радона, по-видимому, идет образование отрицательного гидрозоля ^{218}Po . При добавлении к раствору ионов Al^{3+} , H^+ полоний осаждается на катоде. Опыты по электрохимическому выделению производились при концентрации ^{218}Po в растворе 10^{-14} М. Из данных табл. 60 следует, что осаждение других продуктов распада радона также происходит как на аноде, так и на катоде [127].

Таблица 60

Электрохимическое осаждение ^{218}Po и других продуктов распада радона

Раствор радона*	Электрод**	
	Анод	Катод
Водный	$^{218}\text{Po}^{***}$	RaB , RaC^{*4}
Спиртовой	RaB , RaC	$^{218}\text{Po}^{***}$
Раствор в этиловом эфире	^{218}Po	RaB , RaC
Бензольный или скипидарный	Заметного осаждения не наблюдается	

* ^{218}Po осаждается из растворов с минимальной концентрацией 10^{-14} М.

** Возможно использование любых металлов, даже наиболее благородных.

*** Образование отрицательного гидрозоля ^{218}Po . Добавка ионов Al^{3+} , H^+ в растворы радона способствует катодному осаждению ^{218}Po и анодному — ионов OH^- .

*⁴ Часть RaC осаждается на аноде.

В табл. 61 приведены данные по растворению электрохимически осажденного полония в различных кислотах. Электрохимическое осаждение было произведено на платиновых и золотых пластинках. Как видно, эти

Растворение осадка ^{218}Po [70]

Растворитель	Время воздей- ствия, сек	Количе- ство ра- створенно- го ^{218}Po , %	Примечание
0,01 н. H_2SO_4	15	68	—
0,1 н. H_2SO_4	15	98	При использовании подложек из Pt и Au, насыщенных H_2 , растворяется $\sim 20\%$
0,1 н. HCl	15	80	—
0,01 н. NH_3	30	42	При использовании подложек из Pt и Au, насыщенных H_2 , растворимость составляет всего 8%. При насыщении подложек кислородом наблюдается еще более резкое снижение растворимости
Вода	30	42	
Спирт	30	23	
Эфир	30	26	
Бензин	30	6	
Сероуглерод	30	10	

осадки трудно растворимы в слабых кислотах (0,01 н. H_2SO_4 и 0,1 н. HCl), но почти полностью растворяются при повышении концентрации кислот (в 0,1 н. H_2SO_4 — до 90%).

Легкое и быстрое концентрирование короткоживущих изотопов полония из воздушной и газовых сред, а также из растворов, содержащих радон, дали возможность провести прямое изучение свойств этих изотопов — химического поведения, периода полураспада, энергии излучения и др. В сочетании с исследованиями их более долгоживущих дочерних элементов эти методы позволили изучить схемы распада и установить генетическую связь радиоактивных элементов.

Изучение некоторых химических свойств короткоживущих изотопов полония (адсорбции, электрохимии, растворения) с концентрацией, значительно ниже тех, которые использовались при исследованиях химии ^{210}Po , еще раз подтверждает правильность суждений о возможности химической идентификации свойств новых элементов в ультраразбавленных растворах.

Методы осаждения заряженных атомов, примененные при исследовании продуктов распада радона, в настоящее время используются для анализа изотопов, синтезированных под воздействием ускоренных ионов.

8. СОЕДИНЕНИЯ ПОЛОНИЯ

ОКИСЛЫ И ГИДРООКИСИ

Трехокись полония. Исходя из положения полония в периодической системе элементов можно сделать вывод, что существует, вероятно, нестойкая трехокись PoO_3 , имеющая преимущественно кислотные свойства [128]. Такие же предположения делались при изучении электрохимического выделения микроколичеств полония. Однако они были очень противоречивы.

Хевеши и Панет считают, что при электролизе на аноде выделяется высший окисел полония, который затем восстанавливается. О существовании полония при анодном осаждении в виде трехокиси свидетельствует его поведение при растворении осадка в H_2O_2 . Действие ионов Ce^{4+} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ приводит к окислению полония до шестивалентного состояния. Также имеются указания на то, что анодное выделение становится более заметным в присутствии таких окислителей, как CrO_3 .

Двуокись полония. Двуокись полония PoO_2 образуется непосредственно из элементарного полония при его нагревании до 250°C на воздухе. Двуокись существует в двух кристаллических модификациях [60, 129]: низкотемпературная — желтого цвета с гранецентрированной кубической (г. ц. к.) решеткой ($a=5,626 \div 5,687 \text{ \AA}$) и высокотемпературная — красного цвета с тетрагональной решеткой ($a=5,44 \text{ \AA}$; $c=8,34 \text{ \AA}$). Превращение тетрагональной формы в гранецентрированную кубическую зависит от температуры и обратимо. Вычисленное значение плотности гранецентрированной кубической модификации составляет $8,96 \text{ г/см}^3$ [129] или $9,18 \text{ г/см}^3$ [60]. Теплота образования PoO_2 по расчетным данным равна 30 ккал/моль .

Свежеприготовленные образцы PoO_2 всегда состоят из высокотемпературной (тетрагональной) формы, а г. ц. к.-структура образуется после выдержки образца в течение нескольких суток или после сильного охлаждения [60, 129]. Такое поведение обусловлено разогревом образцов за счет поглощения α -излучения. При нагревании двуокиси в атмосфере кислорода (давление кислорода 1 атм) до 885°C (температура возгонки) она темнеет и возгоняется; при 500°C в вакууме разлагается на элементы и при 200°C в атмосфере водорода

медленно восстанавливается до металла. Обработка PoO_2 аммиаком или сероводородом при 250°C приводит только к частичному восстановлению ее до металла и в твердой массе обнаруживается непревращенная двуокись (по данным рентгенографического анализа).

Химические свойства PoO_2 аналогичны химическим свойствам TeO_2 . Двуокись полония после нагрева выше 250°C плохо реагирует как с газообразной NO_2 , так и с жидкой N_2O_4 [106].

Таблица 62

Растворимость окисленного полония

Реагент	Концентрация реагента в растворе, М	Растворимость полония, мкюри/мл	Реагент	Концентрация реагента в растворе, М	Растворимость полония, мкюри/мл
NaNO_3	1,5	1,4	$(\text{Na})_2\text{HPO}_4$	1,0	4,8
Na_2CO_3	0,5	1,4	CH_3COONa	1,0	0
Na_2CO_3	0,05	1,6	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,5	42,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,75	24,0	KHC_2O_4	0,4	62,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,25	0,4	Лимонная кислота	1,0	46,0
H_3PO_4	0,5	30,0	Кислый виннокислый калий	1,0	41,0
KH_2PO_4	1,0	4,0	KCN	1,0	3,8
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,0	1,7			

Двуокись полония мало растворима в HNO_3 [60], почти не растворяется в воде, в водном растворе аммиака или карбоната аммония. В табл. 62 приведены данные по растворимости окисленного полония [106, 169].

Химический состав соединений, полученных при воздействии перечисленных в таблице реагентов, неизвестен.

Моноокись полония. Это соединение образуется в виде черного твердого вещества при самопроизвольном разложении сульфотрехоксида и селенотрехоксида полония, вероятно, под действием собственного излучения [64]. Соответствующее соединение выпадает в виде темно-желтого осадка при действии щелочей на свежеприготовленный раствор Po(II) . На воздухе или в присутствии влаги моноокись быстро окисляется до четырехвалентного состояния. Моноокись хорошо растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием розового раствора, указывающего на присутствие Po(II) .

Гидроокись полония. При действии NH_4OH на свежеприготовленный раствор полония выпадает светло-жел-

тый осадок гидроокиси полония $\text{Po}(\text{OH})_4$ или оксигидрата $\text{PoO}(\text{OH})_2$.

Оксигидрат полония растворим в KOH по реакции



Константа равновесия этой реакции при 22°C .

$$K = [\text{PoO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-] = (8,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}.$$

Микроколичества полония, осажденные на серебре из 0,1 н. раствора NaOH , полностью растворяются при обработке осадка кипящим концентрированным раствором NaOH [130]. Осадки микроколичеств полония на золотых пластинках, по имеющимся сведениям, растворяются в кипящей воде. Возможно, что растворы в обоих случаях содержат гидроокись полония. В табл. 63 приведены данные по растворимости гидроокиси полония в водных щелочных растворах.

Таблица 63

[Растворимость гидроокиси полония в водных щелочных растворах при 22°C [131]]

Среда	Концентрация, М	Растворимость	
		мкюри/мл	мг/мл
KOH	0	0,060	$0,13 \cdot 10^{-4}$
	0,260	4,7	$11 \cdot 10^{-4}$
	0,433	14	$31 \cdot 10^{-4}$
	0,605	26	$58 \cdot 10^{-4}$
	0,865	55	$12,5 \cdot 10^{-3}$
	1,30	135	$30 \cdot 10^{-3}$
	1,73	240	$53 \cdot 10^{-3}$
NH_4OH	18	0,20	$0,45 \cdot 10^{-4}$
	18	1,0	$2,2 \cdot 10^{-4}$

В опытах с миллиграммовыми количествами полония при добавлении аммиака или щелочи к кислым растворам свежеприготовленного тетрахлорида или тетрабромида полония выпадает бледно-желтый хлопьевидный осадок. Осадки из растворов, содержащих относительно большое количество свинца ^{206}Pb после распада ^{210}Po , имеют окраску, изменяющуюся от красновато-желтой до светло-коричневой. Эти осадки растворяются в KOH .

Растворимость гидроокиси полония в воде и в растворах аммиака определяли И. Е. Старик и др. [132],

Д. Зив и др. [133, 134]. Они установили, что гидроокись полония — труднорастворимое соединение. Ни в одной из известных работ не дается состав соединения. Определить наиболее точно растворимость соединения можно лишь при использовании долгоживущего изотопа (например, ^{208}Po), когда роль α -излучения будет сведена к минимуму. Весьма вероятно, что оксигидрат полония имеет формулу $\text{PoO}(\text{OH})_2$ [95] и при растворении этого соединения в щелочи могут образоваться ионы полонида PoO_3^{2+} .

В некоторых работах имеется указание на то, что микроколичества полония растворяются в КОН, причем эта растворимость возрастает с повышением концентрации щелочи [94, 95, 135].

Добавление КОН к свежеприготовленному раствору PoCl_2 в разбавленной HCl вызывает выпадение темно-коричневого осадка (растворимость соединения полония составляет 1,4 мг/л), при этом полоний быстро окисляется до четырехвалентного состояния [61]. Состав свежесозданного осадка неизвестен, но возможно, что при этом осаждается гидроокись $\text{Po}(\text{II})$. Анализ этого соединения мешают продукты α -радиолиза осадка и включенного в него растворителя.

СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФАТЫ, СЕЛЕНАТЫ, ХРОМАТЫ, НИТРАТЫ

Сульфиды полония. Еще в первых работах М. и П. Кюри по поискам нового элемента и получению полония было установлено, что полоний можно выделить действием H_2S из кислого раствора вместе с другими нерастворимыми сульфидами (Pb , Cu , Bi и др.). При осаждении сероводородом сульфида полония он находится в двухвалентном или четырехвалентном состоянии. Полнота выделения микроколичеств полония при этом составляет около 97% [135].

Полоний полностью выпадает из солянокислого раствора под действием H_2S совместно с сульфидами Pb , Bi , Cu , As , Sb и частично с сульфидами Te или Au . Установлено, что сернистый полоний осаждается из более концентрированных растворов HCl , чем BiS_3 .

В соответствии с изложенным выше полоний может быть десорбирован с осадка теллура при многочасовой обработке его раствором HCl . По Хевеши и Гектнеру, из сравнительно большого количества полонийсодержа-

щего Bi_2S_3 полоний может быть частично экстрагирован кислотой, однако небольшая часть его адсорбируется серой, образующейся под действием кислоты.

Сульфид полония растворим в концентрированной HCl [136], а по данным работы [137] — в 4 н. HCl . Сульфид полония менее растворим в HCl , чем сульфид висмута. Произведение растворимости его равно примерно $5,5 \cdot 10^{-29}$.

При работе с миллиграммовыми количествами полония установлено, что при действии H_2S на 10^{-3} М раствор Po(IV) в разбавленной HCl выпадает осадок черного цвета (PoS). При стоянии на воздухе PoS медленно растворяется в разбавленной HCl , возможно, под влиянием хлора, выделяющегося при действии α -излучения. PoS легко разлагается бромом, царской водкой и раствором гипохлората натрия. Сульфид полония можно получить действием H_2S на кислые растворы PoCl_2 [138] и при обработке оксигидрата полония сернистым аммонием.

Сульфид полония, по наблюдениям М. Кюри, обладает большей летучестью, чем сульфид висмута, и может быть отделен от висмута возгонкой в вакууме при 700°C . При нагревании в вакууме до 275°C PoS разлагается с выделением металлического полония. Это свойство используют для выделения полония из старых остатков радиевых солей, осаждая сероводородом радиоактивные свинец, висмут и полоний на сульфиде меди в качестве носителя.

Сульфаты полония. Получение и анализ сульфата полония на микроколичествах вещества производить очень трудно и можно иметь лишь косвенные доказательства его существования. Работы, выполненные с большими количествами полония, показали возможность получения сульфата Po(IV) двух видов: $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SO}_3$ и $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$. Гидратированный дисульфат полония образуется при обработке оксигидрата полония (или твердого PoCl_4) серной кислотой (более 0,5 н.). В разбавленной H_2SO_4 он умеренно растворим.

Соединение $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SO}_3$ — белого или желтого цвета при нагревании выше 250°C ; основной сульфат полония образуется в тех же условиях, что и дисульфат, но при меньшей концентрации H_2SO_4 (0,02—0,25 н.). Соединение термически устойчиво до 400°C , при 550°C оно распадается до PoO_2 .

Суспензии дисульфата полония в 1—2 н. H_2SO_4 растворяются при кипячении с гидроксиламином, образуя при этом раствор с характерной для Po (II) розовой окраской [110, 139]. При охлаждении снова выпадает осадок дисульфата полония даже в избытке гидроксил-амина [64].

Селенат полония. $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SeO}_3$ — белое твердое вещество, при нагревании выше 250°C приобретает темно-желтый цвет. Селенат полония образуется при обработке оксигидрата или тетрахлорида полония 0,015—5 н. селеновой кислотой. По мере увеличения концентрации селеновой кислоты растворимость полония возрастает. Селенат полония хорошо растворим в разбавленной HCl . Это соединение полония устойчиво до 400°C [106, 128].

Хроматы полония. $\text{Po}(\text{CrO}_4)_2$ — твердое вещество оранжево-желтого цвета, образуется при действии 1 М раствора CrO_3 на оксигидрат или тетрахлорид полония. Нерастворим в избытке реактива, не разлагается при промывании осадка водой или сухим ацетоном. Образующийся при разложении осадок имеет темно-коричневый цвет и слабо растворим в воде (4 *мкюри/мл*). Его состав, по-видимому, отвечает соединению $2\text{PoO}_2 \cdot \text{CrO}_3$. Он легко растворяется в 2 н. HCl с образованием PoCl_4 . После нагревания в вакууме при температуре около 550°C оба продукта становятся полностью нерастворимыми в кислотах и щелочах, и полоний из них не извлекается.

Растворимость хромата полония в водном растворе хромата калия практически невозможно определить в силу восстановления хрома продуктами радиолиза, образующимися под действием α -излучения. Однако в избытке раствора 1 М CrO_3 при длительном контакте (в течение ночи) хромат полония полностью переходит в раствор.

Нитраты полония. При действии окислов азота (образующихся под действием α -излучения на воздух) на двуокись и некоторые другие соединения полония последние превращаются в твердое вещество белого цвета, которое, по-видимому, является основным нитратом полония. Подобное же соединение образуется при действии разбавленной HNO_3 (0,1—0,2 М) на гидроокись и галогениды полония [61, 129].

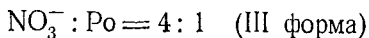
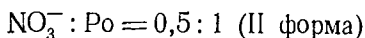
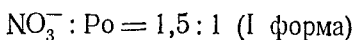
Состав основного нитрата полония еще недостаточно точно известен. Также недостаточно исследовано состоя-

ние полония в азотнокислых растворах различной концентрации.

Растворимость нитрата полония в HNO_3 изучена в широких пределах концентраций и температуры. Для приготовления растворов полоний использовали в виде слоев металла, осажденных на платиновой фольге. Найденное значение растворимости полония очень низкое, но с повышением концентрации HNO_3 оно возрастает [это свидетельствует о существовании основного нитрата в виде $\text{PoO}(\text{NO}_3)_2$ и комплексных ионов полония $\text{Po}(\text{NO}_3)_5^-$].

По данным работ [66, 67], в 0,1 н. растворе HNO_3 присутствуют ионы Po^{2+} . При высоких концентрациях HNO_3 могут присутствовать комплексные ионы $\text{Po}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, а в разбавленном растворе — катионы Po^{4+} , PoO^{2+} .

По данным работы [140], полученным при изучении потенциалов выделения полония из 3,5 н. растворов NaNO_3 , а также по поведению полония при экстрагировании растворителями [141] высказывается предположение о существовании комплексных нитратных ионов полония. Наиболее полно изучены образование нитратов полония и их свойства в одной из работ Бегнала с сотр. [142]. Они описали три формы существования нитрата полония:



I форма получается при взаимодействии (до 12 ч) гидроокиси или тетраоксида полония с 0,5 н. HNO_3 . При длительном стоянии (72 ч) металлического полония в атмосфере $\text{NO}_2\text{—O}_2$ образует продукт, отвечающий составу с соотношением $\text{NO}_3^- : \text{Po} = 1,5 : 1$.

II форма получается при упаривании раствора гидроокиси полония в 2 н. HNO_3 с окончательной просушкой в вакууме. Получаемые кристаллы имеют желтовато-белый цвет.

Соединение формы I легко разлагается водой, разбавленным раствором KOH или HCl с образованием соответствующей гидроокиси и хлорида полония. При нагревании продукта I до 100°C он превращается в про-

дукт II, который при 130°C разлагается с образованием PoO_2 . Нитраты форм I и II в атмосфере сухого азота или в вакууме при длительном стоянии разлагаются с образованием металла. Процесс разложения, по-видимому, идет под воздействием α -излучения и сопровождается повышением температуры.

III форма нитрата полония была получена при взаимодействии PoO_2 или PoCl_4 с жидкой N_2O_4 . В этом случае образуется белый продукт состава $\text{Po}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. Этот нитрат почти нерастворим в жидкой N_2O_4 и легко гидролизуется. Продукт медленно разлагается на воздухе (при комнатной температуре) с образованием основной соли формы I; превращение полностью заканчивается за 1,5—2 ч в вакууме.

ГАЛОГЕНИДЫ

Химические свойства галогенидов полония близки к химическим свойствам галоидных соединений теллура (низшего гомолога полония по подгруппе селена). Галогениды $\text{Po}(\text{II})$ более устойчивы, а $\text{Po}(\text{IV})$ — менее устойчивы, чем аналогичные соединения теллура. Эрбахер и Кединг [143] предполагают, что устойчивость галогенидов $\text{Po}(\text{II})$ снижается под воздействием собственного α -излучения полония.

Все галогениды полония легко гидролизуются. Комплексные соли $\text{Po}(\text{IV})$ (типа M_2PoX_6 , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) аналогичны изоморфным с ними солям теллура. В табл. 64, 65 приведены некоторые данные о свойствах галогенидов и других соединений полония.

Хлориды. Тетрахлорид полония PoCl_4 можно получить выпариванием солянокислого раствора полония, полученного при растворении металлического поло-

Таблица 64

Температуры плавления и кипения некоторых галогенидов полония [106, 102]

Температура, °C	PoCl_4	PoCl_2	PoBr_4	PoBr_2
Плавления	294 300	355 —	330 324	270—280 —
Кипения	390	Возгон 190	360 (200 мм рт. ст.)	110 ($3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)

**Физические свойства элементов подгруппы
селена и их соединений [106, 139]**

Свойство	Se	Te	Po
<i>Металлы</i>			
Температура, °C:			
плавления	217,4	449,8	254
кипения	684,8	1 390	962
$\Delta H_{\text{исп}}$, ккал	29,5	24,0	24,6
Атомный радиус, Å	1,17	1,37	1,64
Ионный радиус (M^{2-}), Å	2,02	2,22	2,30
<i>Двуокиси</i>			
Температура, °C:			
плавления	340	—	—
кипения	315*	450*	885*
<i>Дихлориды</i>			
Температура, °C:			
плавления	—	208	355
кипения	—	308	190*
<i>Дибромиды</i>			
Температура, °C:			
плавления	227**	288**	270—280
кипения	—	339	110 (при $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.)
<i>Тетрабромиды</i>			
Температура, °C:			
плавления	—	380	324**
кипения	—	421**	360 (при 200 мм рт. ст.)
<i>Тетрахлориды</i>			
Температура, °C:			
плавления	305	214	294—300**
кипения	196*	414	390
<i>Тетраиодиды</i>			
Температура, °C:			
плавления	—	259	—
кипения	—	100*	200*

* Наблюдается возгон металла.

** Наблюдается разложение соединения.

ния [144]. PoCl_4 получается также при нагревании PoO_2 в парах CCl_4 и при 200°C , при нагревании металлического полония в сухом газообразном HCl , в парах хлористого тионила или с пятихлористым фосфором [61].

PoCl_4 — твердое вещество ярко-желтого цвета. Плавится в атмосфере хлора при 300°C . Тетрахлорид полония весьма гигроскопичен [61]. В расплавленном состоянии соль имеет бледно-желтый цвет до 350°C , при повышении температуры расплав становится алым, вероятно вследствие образования дихлорида; расплав кипит при 390°C с выделением пурпуро-коричневых паров. Выше 500°C пары приобретают голубовато-зеленую окраску. Изменение окраски характеризует процесс разложения.

Тетрахлорид полония растворим в HCl , в воде (медленно гидролизуются) и в хлористом тиониле; обладает умеренной растворимостью в этиловом спирте, ацетоне и некоторых других кетонах (возможно, с образованием соединений с кетоном).

Твердый PoCl_4 разлагается в разбавленной (0,1 н.) HNO_3 с образованием белого нерастворимого твердого осадка, не содержащего хлора. При нагревании на воздухе или в атмосфере кислорода при 300°C (или при длительном пребывании в сухом кислороде) PoCl_4 превращается в PoO_2 . Тетрахлорид полония, пребывая в сухом воздухе, превращается в белое вещество в результате реакции с окислами азота, образующимися под действием α -излучения. Это соединение может быть основным нитратом. PoCl_4 гигроскопичен и во влажном воздухе быстро гидролизуются с образованием белого твердого вещества. Состав этого соединения неизвестен, аналогичное вещество появляется при гидролизе PoCl_4 в кипящей воде.

Растворы PoCl_4 имеют ярко-желтую окраску, которая заметна (для солянокислых растворов) даже при концентрациях $5 \cdot 10^{-5}$ М. В солянокислом растворе образуются комплексные ионы полония; при добавлении к 2 н. солянокислому раствору полония спиртового раствора цезия происходит осаждение зеленовато-желтого гексахлорполонита цезия [61, 145].

Тетрахлорид полония под воздействием сухого газообразного аммиака приобретает оранжевую окраску, по-видимому вследствие образования аммиаката тетрахлорида полония, восстанавливается при этом до PoCl_2

и может быть восстановлен почти полностью до металла при комнатной температуре. При нагревании в атмосфере сухого аммиака до 100°C образуется гексахлорполонид. Из кислых растворов PoCl_4 аммиак осаждает светло-желтую гидроокись или оксигидрат полония.

Гексахлорполонит был обнаружен при работе с микроколичествами полония; получены гексахлорполониты цезия, рубидия, калия, аммония [145]. Препараты для кристаллографического исследования получают осаждением солей цезия [61, 145], упариванием солянокислых растворов PoCl_4 с добавкой соответствующего галогенида одновалентного металла [145] или нагреванием твердого PoCl_4 с этим галогенидом [61].

Дихлорид полония. PoCl_2 получают термическим разложением PoCl_4 в вакууме при 200°C или восстановлением PoCl_4 водородом при 200°C , сернистым газом без нагревания или сероводородом и окисью углерода при 150°C [61].

Растворы PoCl_2 готовят восстановлением PoCl_4 в кислом растворе действием сернистого газа или гидразина без нагревания, а также действием мышьяковистого ангидрида при нагревании.

Фториды. Тетрафторид полония. На существование тетрафторида полония PoF_4 указывает Бегнал [106]. Он получил белое твердое вещество при обработке разбавленной плавиковой кислотой оксигидрата полония или его тетрахлорида. О выделении других фторидных соединений указаний не имеется, несмотря на многочисленные исследования. Гайсинский [5] указывает, что существование устойчивого гексафторида маловероятно, так как под воздействием α -излучения такое соединение будет диссоциировать (по аналогии с диссоциацией PuF_6 , α -активность которого в $6 \cdot 10^4$ раз меньше, чем соответствующая активность ^{210}Po).

В работе [146] сообщается об образовании летучего фторида полония, возможно гексафторида, при действии фтора на ^{208}Po , нанесенного на платиновую подложку.

Бромиды. Тетрабромид полония. PoBr_4 — ярко-красное твердое вещество, плавится в атмосфере паров брома при температуре около 330°C [62] с образованием темной жидкости. Температура кипения PoBr_4 360°C .

PoBr_4 получается нагреванием металлического полония в течение 1 ч в парах брома при давлении

200 мм рт. ст. и температуре 250 °С или в токе сухих паров брома, разбавленных азотом, при 200—250 °С в течение 5 мин. Можно получить PoBr_4 из раствора PoO_2 в бромистоводородной кислоте с последующим выпариванием до сухого остатка.

Тетрабромид полония растворим в разбавленной HBr с образованием оранжево-красного (10^{-3} М PoBr_4) или карминово-красного (0,025 М PoBr_4) раствора. В разбавленной бромистоводородной кислоте при охлаждении до 30 °С выпадает осадок темно-коричневого цвета, неустойчивый при комнатной температуре, разлагающийся с образованием тетрабромидов полония и бромистоводородной кислоты [62]. PoBr_4 растворим в этиловом спирте, ацетоне и кислотах. Он гигроскопичен и легко гидролизуется до основного бромида.

Дибромид полония PoBr_2 получается термическим разложением PoBr_4 при 200 °С или его восстановлением газообразным H_2S без нагревания. PoBr_2 растворяется в бромистоводородной кислоте и в некоторых кетонах, образуя растворы пурпурного цвета, в которых Po(II) быстро окисляется до Po(IV) .

PoBr_2 — пурпурно-коричневое твердое вещество, возгоняется с незначительным разложением при 110 °С и давлении $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Плавится при 270—280 °С. Имеются сведения о диспропорционировании этого соединения. При нагревании твердого PoBr_2 в газообразном аммиаке идет восстановление до металла.

Кристаллическая структура бромидов полония изучалась Бегналом и др. [62]. PoBr_4 имеет гранецентрированную кубическую решетку с периодом 5,60 Å. Кристаллическая решетка PoBr_2 не установлена. Гексабромполониты имеют гранецентрированную кубическую структуру.

Иодиды. Тетраиодид полония PoI_4 получается в виде черного сублимата при нагревании PoO_2 в сухом газообразном HI при температуре около 200 °С; без нагревания образуется черное молекулярное соединение $\text{PoO}_2 \cdot x\text{HI}$.

PoI_4 можно получить из элементов при нагревании до 40 °С под давлением 1 мм рт. ст., а также при взаимодействии гидроокиси или двуокиси полония с 0,1 н. раствором HI .

Тетраиодид полония слабо растворим в ацетоне и этиловом спирте (1 г PoI_4 на 1 л), нерастворим в HCl

(2 н.) и HNO_3 (1—2 н.), CH_3COOH , этиловом и бутиловом эфирах. В воде PoI_4 медленно гидролизуеться. Тетраиодид полония разлагается под действием горячей концентрированной HNO_3 , гипохлорита натрия, хлора и подкисленного раствора нитрита натрия; тетраиодид полония восстанавливается до металла при нагревании в газообразном H_2S .

Данных об образовании дииодида полония не получено.

Известен гексаиодполонит цезия [62, 147]. Он имеет гранецентрированную кубическую решетку. При нагревании в вакууме разлагается.

В литературе описаны смешанные галогенсодержащие соединения полония [62, 63], перхлорат полония [148], бромат и иодат полония.

Иодат полония получен Бегналом, Фрееманом и другими при взаимодействии насыщенного раствора иодноватой кислоты в 4 н. HNO_3 и раствора нитрата полония в 4 н. HNO_2 . При упаривании полученной смеси растворов на водяной бане образуются белые кристаллы иодата полония. При нагревании иодата полония до 300—400 °C соединение разлагается с выделением иода и пятиокси иода. Свежеприготовленный иодат полония под воздействием собственного α -излучения уже по истечении 2 ч становится кирпично-красным и выделяет свободный иод. Через 12 ч иодат полония чернеет и в его составе обнаруживается α -фаза полония. Иодат полония растворим в 2 н. HCl . В табл. 66 приведены данные по растворимости иодата полония в 2 н. HNO_3 в зависимости от избытка иодноватой кислоты.

Таблица 66

Растворимость иодата полония в 2 н. HNO_3 в зависимости от избытка иодноватой кислоты

$[\text{HIO}_3]$, н.	Растворимость иодата полония, микрог/мл
0,045	43
0,083	17
0,115	16
0,143	12,5
0,167	7,3

ГИДРИДЫ И СОЕДИНЕНИЯ С ГЕЛИЕМ

Гидрид полония. Существование гидрида полония впервые обнаружил Панет [149—151]. При растворении полония, нанесенного на магниевую фольгу (электрохимическим способом или возгонкой), 0,2 н. HCl он получил газообразный гидрид полония. Гидрид полония

можно получить при добавлении порошка магния к кислому раствору, содержащему даже микроколичества полония, с выходом примерно 0,2% или с еще меньшим выходом при действии кислот на цинк, на который нанесен полоний. Газообразный гидрид полония выделяется из раствора при пропускании тока азота, водорода или кислорода. Гидрид полония малоустойчив [152].

Жолно [99] обнаружил образование гидрида полония при комнатной температуре под воздействием водорода на полоний, нанесенный на металлический цинк. Лоусон [153] наблюдал протекание реакции образования гидрида полония при изучении им ионизации, вызываемой α -частицами полония в водороде.

По всем имеющимся данным, гидрид полония — неустойчивое соединение. Сухой гидрид полония, по-видимому, более стабилен, чем в смеси с водяными парами, но разлагается при действии многих осушителей (CaCl_2 , P_2O_5) [151, 152]. Разложение сухого гидрида идет при повышенных температурах, но оно может быть неполным даже при 350—400°C. По Лоусону [153], гидрид должен самопроизвольно разлагаться при контакте с озоном, образующимся при действии α -излучения на кислород. Панет указывал, что кислород может применяться как носитель для удаления гидрида полония из раствора. Этим подтверждается предположение Лоусона о влиянии кислорода на неустойчивость гидрида. Гидрид полония не поглощается водой, не содержащей раство-

Таблица 67

Некоторые физические свойства гидрида полония

Физические свойства	Значение	Литература
Температура, °C:		
плавления	36	[155]
кипения	35,5	[155]
конденсации гидрида	84	[149, 150]
разложения сухого гидрида*	350—400	[152]
Теплота парообразования, ккал/моль	6,19	[154]
Константа Трутона $L_{\text{кип}}/T_{\text{кип}}$ **	20,06	[155]
Первый ионизационный потенциал, эв	8,6	[154]

* При 350—400°C гидрид полностью не разлагается.

** $L_{\text{кип}}$ — молярная теплота испарения при температуре кипения под атмосферным давлением; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения в градусах абсолютной температуры.

ренного кислорода, но поглощается 0,1 н. раствором NaOH и раствором AgNO_3 . Он менее устойчив, чем гидрид висмута, и более близок к гидриду теллура [154]. Физические свойства гидрида полония приведены в табл. 67.

Соединение полония с гелием. Это соединение образуется непосредственно из элементов под действием электрического заряда при пониженном давлении (3—8 мм рт. ст.). Данной реакции благоприятствует высокая температура. Соединение неустойчиво [156].

9. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛОНИЙ

Первоначально чистый полоний получали электрохимическим осаждением на золотых электродах. При этом количества полония были очень малы и определить металлические свойства этого элемента было невозможно. По условиям растворения осадка предполагалось, что он осаждается на золотых электродах в виде монооксида [157].

Наиболее распространенный метод получения металлического полония — метод возгонки осадка, образовавшегося при электрохимическом осаждении. Паровая фаза возогнанного полония конденсируется на металлической или кварцевой подложке.

Другой способ получения металлического полония — осаждение полония в виде сульфида из разбавленного солянокислого раствора с последующим нагреванием осадка в вакууме до 500°C. При этой температуре сульфид полония разлагается, а полученный металлический полоний возгоняется. В осадке остается сульфид свинца (^{206}Pb — продукт распада полония) [138, 154]. Бегнал с сотр. [158] описали другие возможные методы получения металлического полония, но они, по-видимому, в основном применимы как аналитические методы.

Металлический полоний, полученный методом возгонки в вакууме и сконденсированный на подложке (на стенке кварцевой ампулы или на гладкой поверхности платины, золота, нержавеющей стали и др.) плотным слоем около 1—2 кюри/см² (0,2—0,5 мг/см²), имеет вид серебристого металла. При осаждении на поверхности кварцевой трубки полоний воспринимается как блестящее серебрение — зеркало. В более тонких слоях он почти прозрачен, без блеска и имеет зернистый

характер. Металлический полоний, возогнанный на поверхность кварца, имеет голубое свечение, тонкие слои на краях конденсата имеют различные оттенки, от дымчатого до желтого и даже оранжевого, изменяющиеся в зависимости от толщины слоя возгона. Возможно, что оранжевая окраска возгона появляется в недостаточно хорошем вакууме (следы воздуха) и может быть объяснена появлением двуокиси. Толстые пленки металла при нахождении на воздухе легко отделяются от подложки, закручиваясь в стружку. Отделение полония от поверхности подложек в виде пленок наблюдалось при обработке азотной кислотой плотных слоев, осажденных на кварцевой подложке.

Точно определить металлический полоний по цвету довольно сложно из-за голубого свечения, вызываемого возбуждением α -частицами присутствующего газа. В запаянных трубках в течение короткого времени в результате α -распада накапливается гелий. При точечном источнике полония можно наблюдать светящиеся треки α -частиц и свечение газа. Под действием α -частиц возникает также флюоресценция поверхности кварцевых или стеклянных сосудов.

Температура плавления металлического полония, определенная Биммером и Максвеллом [159], лежит в пределах 246—254°C. Более поздние определения, также выполненные на миллиграммовых количествах, дают некоторый разброс в значениях. Наибольшее отклонение имеет значение, полученное для тонкого слоя металла, — 225°C.

Давление пара полония измерено в интервале температур 438—745°C и выражается уравнением [160]: $\lg p = 7,2345 \pm 0,0068 - (5377,8 \pm 6,7)/T$, где p дано в мм. рт. ст. и T — в °К. Давление пара полония при комнатной температуре определялось радиографически на микрограммовых количествах вещества [161] и было найдено значение $5 \cdot 10^{-15}$ мм рт. ст. Оно отличается от расчетного, которое равняется 10^{-11} мм рт. ст. Такое большое расхождение можно объяснить возможным окислением полония во время проведения эксперимента. Других опытных данных по давлению пара при комнатной температуре не опубликовано.

Впервые весовые количества металлического полония (0,1 мг) получили Биммер и Максвелл. Они определили температуру плавления и плотность металлического

полония и установили две аллотропические модификации: α -модификацию, кристаллизующуюся в кубическую систему и существующую до 75°C , и β -модификацию с ромбоэдрической системой, существующую выше 75°C . Эти две формы металлического полония были установлены методом порошковой рентгенографии [159].

При распаде полония в образце накапливается свинец ^{206}Pb , который образует с α -Po твердый раствор с предельным содержанием свинца до 50%. Более поздние исследования Гуда [162], выполненные в интервале температур $0-75^{\circ}\text{C}$ со свежеприготовленными препаратами полония, в которых содержание ^{206}Pb не превышало 0,5% (т. е. оно соответствовало количеству полония, распавшегося за одни сутки), показали, что температура перехода $\alpha\text{-Po} \rightarrow \beta\text{-Po}$ равна $54,0 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$, а температура перехода $\beta\text{-Po} \rightarrow \alpha\text{-Po}$ равна $18 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$. Средняя температура перехода соответствует 36°C , и, следовательно, в интервале температур $18-54^{\circ}\text{C}$ могут существовать обе формы. При комнатной температуре свежеприготовленные образцы металла остаются в β -форме в течение нескольких суток благодаря повышению температуры за счет выделения тепла в самом образце вследствие торможения α -частиц. По мере распада изотопа количество тепла уменьшается и поэтому наблюдается постепенный переход металла в α -форму [159].

Полученные значения температурных переходов модификаций $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$, так же как и параметры решетки, нельзя признать абсолютно достоверными, так как тепловые эффекты, вызываемые поглощением излучения при α -распаде вещества, вносили неточность в определения истинной температуры вещества. Это же относится к экспериментальному определению плотности [159].

Методом порошковой рентгенографии на изотопной смеси долгоживущих изотопов ^{208}Po и ^{209}Po , полученной при облучении ^{209}Bi , была определена структура металлического полония [40]. Рентгенограммы снимались в атмосфере гелия. Металлический полоний готовился электроосаждением полония на платиновой фольге с последующей сублимацией металлического полония при 750°C . Найдены следующие параметры: кубической решетки $\alpha\text{-Po}$ $3,359 \pm 0,001 \text{ \AA}$, плотность $9,142 \text{ г/см}^3$; ромбоэдрической решетки $\beta\text{-Po}$ $3,369 \pm 0,001 \text{ \AA}$, плотность

9,392 г/см³. Особенности проведения рентгеноструктурного анализа, в частности обеспечение условий, предохраняющих от окисления и от накопления ²⁰⁶Pb, изложены в ряде работ [159, 165] и др. Параметры, полученные на долгоживущих изотопах, могут рассматриваться как наиболее достоверные, так как в этом случае практически исключены влияние излучения и тепловые эффекты. Структура β-формы может быть получена из α-формы сжатием вдоль тройной оси [40].

Кристаллографические данные для двух аллотропических модификаций полония приведены в табл. 68. По данным работы [162], структура может быть гексagonalной с параметрами $a=5,084 \text{ \AA}$ и $c=4,943 \text{ \AA}$. Физи-

Таблица 68

Кристаллографические данные α- и β-модификаций
металлического полония

Характеристика	α-Ро, простая кубическая решетка	β-Ро, ромбоэдрическая решетка	Литература
Параметры решетки	$a=3,359 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $a=3,345 \text{ \AA}$ $a=3,345 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$a=3,366 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $\alpha=98^\circ 14,4'$ $a=3,359 \text{ \AA}$, $\alpha=89^\circ 13'$ $a=3,359 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\alpha=98^\circ 5'$	[40] [159] [162]
Плотность металлического полония г/см ³ (расчетная)	9,142 9,32 9,196 при 36 °C $9,20 \pm 0,17$	9,392 9,51 9,398 при 39 °C $9,34 \pm 0,14$ $9,34 \pm 0,21$ }	[40] [159] [162] [163]
Атомный объем, Å ³	22,5	22,1	[159]
Атомный радиус, Å	1,69	—	[63]
Диаметр, Å (расчетный)	3,288 3,38	— —	[159] [164]
Пространственная группа	O_h^1	D_{3d}^5	

ческие свойства металлического полония приведены в табл. 69. По физическим свойствам полоний в большей степени напоминает стоящие рядом с ним в периодической системе элементов таллий, свинец и висмут,

**Физические свойства металлического полония
(по данным различных авторов)**

Свойства	Значение	Литература
Температура, °C:		
плавления	246—254	[159]
	252±2	[166]
	252±5	[167]
	225	[168]
кипения	962	[160]
	947	[169]
Скрытая теплота парообразования, ккал/моль	24,597±0,31	[160]
Удельное электросопротивление, мком·см, при 0 °C:		
α-Po	42±10	[159]
β-Po	44±10	[159]
α-Po	95,5	[170]
β-Po	140±10	[170]
Температурный коэффициент электросо- противления:		
α-Po	0,0046	[159]
α-Po	0,00421	[170]
β-Po	0,0070	[159]
Термический коэффициент линейного рас- ширения от —196 до 30 °C	2,35·10 ⁻⁵	[171]
Потенциал ионизации нейтральной формы Po, эв	8,43	[172]
	8,4	[173]
	8,46	[174]
	9,44	[167]
Потенциал ионизации однократно ионизо- ванного атома Po, эв	18,2	[173]

чем его низший гомолог теллур. По химическим свойствам он не похож на соседние элементы и в большинстве случаев обнаруживает поразительное сходство со свойствами теллура. Это свойство неизвестного элемента было предсказано Д. И. Менделеевым в 1898 г. еще до открытия полония [128].

Электронная структура атомов полония $5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$. Уровни *K*, *L*, *M*, *N* — укомплектованы. В соответствии с этой структурой полоний размещается в VI группе периодической системы, являясь высшим гомологом теллура.

ДИФфуЗИЯ ПОЛОНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Для различного рода физических экспериментов — определений спектра излучения и периода полураспада, количественного анализа содержания полония в образце и пр. — полоний наносится тонким слоем на металлические подложки. Однако иногда при прямом счете α -частиц, испускаемых образцом полония, наблюдается уменьшение числа испускаемых частиц, которое не соответствует спаду активности с периодом полураспада вещества. Это свидетельствует о существовании диффузии полония в металлах, заметной даже при комнатной температуре. Диффузия полония в металлах изучалась многими исследователями. Результаты определения коэффициента диффузии полония в металлах приведены в табл. 70.

Таблица 70

Диффузия полония в некоторых металлах

Металл	Температура, °C	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$ <i>утки</i>	Литература
Никель	20	10^{-13}	[180]
Никель	20	10^{-14}	[179]
Свинец	20	10^{-14}	[179]
Свинец	150	10^{-9}	[180]
Свинец	200	10^{-7}	[180]
Свинец	310	$1,3 \cdot 10^{-5}$	[176]
Алюминий	20	$3 \cdot 10^{-13}$	[169]
Алюминий	500	$5 \cdot 10^{-11}$	[169]
Висмут	150	$5 \cdot 10^{-11}$	[169]
Висмут	200	$5 \cdot 10^{-10}$	[169]
Золото	20	$< 4 \cdot 10^{-14}$	[169]
Золото	470	10^{-9}	[179]
Серебро	20	Пренебрежимо мал	[181]
Медь	20	10^{-14}	[179]
Железо армко	20	10^{-14}	[181]
Нержавеющая сталь 18-8	300	$1 \cdot 10^{-12}$	[169]
Нержавеющая сталь 18-8	750	$5 \cdot 10^{-12}$	[169]

Наблюдаемая диффузия полония в металлах объясняется по-разному. Первое объяснение — влияние явления агрегатной отдачи. Лоусон [172] диффузию полония в платине и палладии объясняет возможным образованием гидридов вследствие соединения полония с водородом, присутствующим в этих металлах. Проклевывание

пластинок с осажденным на них полонием указывает на различные его состояния: например, при прокаливании платины полоний улетучивается, а при прокаливании палладия он удерживается. Объяснением этого может быть образование сплава полония с палладием. В этой же работе Лоусон указывает на противоречивые данные по поведению полония. Так, при длительном наблюдении процесса самодиффузии свинца (RaD) даже при 280°C явления диффузии полония он не обнаружил. Однако в специальном опыте с полонием, поставленном при 310°C, было получено значение коэффициента диффузии в свинце $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сутки}$ [176].

Явление диффузии полония в металлах подтверждается трудностью удаления полония с подложек золота, на которые полоний наносится электрохимическим осаждением. Удаление полония с подложек в вакууме при 300°C было неполным, и полоний обнаруживался в растворах золота.

О поверхностной диффузии полония опубликованы данные для различных металлов: золота [177], платины [178] и меди [179]. В свежих отливках из облученного металлического висмута наблюдалось нарастание α -активности поверхностного слоя в течение примерно 10 суток, что можно объяснить поверхностной диффузией.

В большинстве работ для наблюдения за диффузией кроме радиометрических методов применялся метод автордиографии. Радиометрический метод не дает однозначного ответа, так как на унос вещества с поверхности влияет испарение за счет локального разогрева препарата и явление агрегатной отдачи.

Диффузия полония в металлах, особенно при высоких температурах, когда скорость диффузии возрастает на несколько порядков, имеет большое значение в технологических процессах получения полония возгонкой с поверхности подложки или при дистилляции полония из металлического висмута или окиси висмута. Испарение полония с поверхности расплава или твердого соединения Bi_2O_3 приводит к обеднению поверхностного слоя, а выравнивание концентрации и поступления полония к поверхности испарения происходит за счет диффузии из глубинных слоев.

Диффузия полония в металлы — существенный фактор при выборе материалов для проведения химических и термовакuumных процессов, так как внедрение поло-

ния в металлы приводит к загрязнению их полонием, трудно поддающемуся дезактивации (т. е. полному удалению).

РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛОНИЯ В КИСЛОТАХ

В связи с сильным саморазогревом больших количеств полония для удобства работы с ним приходится рассредоточивать его на больших поверхностях тонким слоем. Это влечет за собою ряд осложнений при изучении растворимости полония.

Находясь на поверхности твердого тела, полоний диффундирует в глубь подложки и взаимодействует с ней. На металлических подложках полоний в большинстве случаев образует либо металлиды, либо твердые растворы, поведение которых по отношению к кислотам иное, чем чистого полония. На взаимодействие полония с кислотами влияют продукты радиолиза воды и кислот, образующиеся под воздействием α -излучения. На растворимость полония влияет его чистота, постоянство которой сохранить практически невозможно из-за непрерывного накопления в нем радиогенного свинца. Все эти факторы приводят к противоречивым данным по растворимости полония в кислотах.

Азотная кислота. Миллиграммовые количества полония быстро растворяются в концентрированной HNO_3 с выделением окислов азота [129]. По мере разбавления кислоты скорость растворения уменьшается. Возможно, что замедление растворения связано с образованием на поверхности металла трудно растворимой пленки, препятствующей растворению металла.

Несмотря на быстрое растворение полония в концентрированной HNO_3 большие количества полония растворять в ней нецелесообразно, так как при этом происходят сильное разогревание раствора, радиационная диссоциация и разбрызгивание с образованием аэрозолей. Поэтому растворение вначале следует вести разбавленной (1:1) HNO_3 и только после исчезновения видимого налета — в крепкой HNO_3 при нагревании.

О растворимости микроколичеств полония в HNO_3 имеются противоречивые данные. По Лаксу и Вартенштейну, при обработке золотых электродов кипящей концентрированной HNO_3 растворяется почти весь осажденный на них полоний, а по И. Е. Старику [182], необходимо длительное нагревание до кипения в крепкой

HNO_3 . По Хевеши и Гейтеру, осажденный на золоте электролитический полоний легко может быть растворен в разбавленной HNO_3 .

В отличие от золотой подложки, с поверхности которой полоний растворением может быть удален на 99,5%, в тех же условиях на платиновой подложке остается еще ~13% Po. Осажденный на платину полоний не может быть полностью растворен в HNO_3 .

Полоний, электролитически осажденный на молибденовой пластинке, количественно растворяется при кратковременной обработке подложки горячей концентрированной HNO_3 .

Растворение основного количества полония легко наблюдать по исчезновению свечения кварцевой или металлической подложки. При наблюдении в затемненном помещении (в камере, боксе) свечение наблюдается даже при нахождении подложки под раствором. Нерастворимые остатки в количестве 10^{-5} г (~100 мкюри) все еще могут быть замечены по свечению. Окончание растворения можно установить изменением подложки по γ -излучению полония и калориметрированием.

При растворении полония в концентрированной HNO_3 могут образовываться комплексные ионы $\text{Po}(\text{NO}_3)_6^-$ [140], а в разбавленном растворе можно ожидать присутствия ионов $\text{Po}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$ и PoOH^{2+} , хотя, вероятно, доля четырехвалентных ионов очень мала. В работе [183] приведена растворимость нитрата полония в HNO_3 в широком интервале концентраций и температур. Наблюдаемые значения растворимости крайне низки и имеют тот же порядок, что и растворимость BaSO_4 , а это свидетельствует о присутствии основного нитрата $[\text{PoO}(\text{NO}_3)_2]$. Увеличение растворимости с повышением кислотности раствора свидетельствует об образовании комплексных ионов.

Соляная кислота. Миллиграммовые количества полония медленно растворяются в 2 н. HCl , образуя окрашенные в ярко-розовый цвет растворы $\text{Po}(\text{II})$. В таком растворе под действием интенсивного α -излучения полоний быстро окисляется до $\text{Po}(\text{IV})$. Растворы PoCl_4 имеют ярко-желтую окраску, и эта окраска в солянокислом растворе заметна даже тогда, когда концентрация полония составляет всего лишь $5 \cdot 10^{-5}$ М. Скорость растворения полония возрастает при добавлении к раствору хлорной воды [106].

Микроколичества полония, осажденные на золотой пластинке, при комнатной температуре растворяются в течение 15 мин в 3 н. HCl на 98%. В присутствии HNO₃ за 30 мин растворяются в 1 н. HCl 93%¹ Po. Растворение полония с платиновой пластинки даже после нагревания в дымящей HCl не доходит до конца. 1 н. раствор HCl растворяет почти полностью полоний, осажденный на кварцевой подложке. Небольшой остаток полония с кварцевой подложки может быть растворен HCl, к которой добавлено немного плавиковой кислоты.

Плавиковая кислота. Миллиграммовые количества полония легко растворяются в HF и, возможно, в этом растворе образуются комплексные ионы фторполонида. Однако, по мнению Гайсинского и Мацура, если растворяются миллиграммовые количества металла, то маловероятно образование PoF₆ в связи с его диссоциацией на PoF₄ и F₂.

Серная кислота. Разбавленная H₂SO₄ растворяет полоний, осажденный электролитически на золотой пластинке [184]. В присутствии азотистой кислоты H₂SO₄ в течение 30 мин растворяет 92%¹ Po, осажденного на золотой пластинке как на катоде.

Растворимость образующихся сульфатов полония в воде весьма незначительна (не превышает 1 мг/л). Микроколичества сульфата полония можно выделить из раствора с сульфатом свинца.

Четырехвалентный полоний образует два вида дисульфатов: 2PoO₂·SO₃ и Po(SO₄)₂. Кривые растворимости сульфатов полония приведены в работе [64].

Металлический полоний реагирует с дымящей H₂SO₄. При этом образуется чрезвычайно нестойкое темно-красное твердое вещество, состав которого, по-видимому, отвечает формуле PoSO₃. Это соединение быстро разлагается с образованием черного твердого вещества, которое, по-видимому, является моноокисью полония [106 с. 83].

Прочие кислоты. Металлический полоний растворим в HBr с образованием PoBr₄, окрашивающего раствор в оранжево-красный цвет.

Металлический полоний не реагирует с 15%-ной HBrO₃ при 70°C в связи с появлением на поверхности металла тонкой защитной пленки PoO₂.

Уксусная кислота растворяет металлический полоний. Ацетат полония — белое кристаллическое вещество, сла-

борастворимое в воде. Растворимость его заметно повышается с увеличением концентрации CH_3COOH , что указывает на образование комплексных ионов. Состав образующегося ацетата неизвестен. Данные о растворимости этого соединения приведены в работе [131].

Винная кислота крепостью в 1—1,25 н., а также щавелевая кислота растворяют катодный осадок полония с золотых пластинок, хотя и не полностью, с образованием соответствующих комплексных соединений [185].

10. ПОЛОНИДЫ

При работе с индикаторными количествами полония, осажденного на поверхности металлических пластин меди, серебра, золота методом электролиза или конденсацией из паровой фазы, было замечено, что после длительного хранения полученных препаратов и последующего нагревания их в вакууме до 400—600°C полоний с поверхности удаляется не полностью. Объяснением этого явления была диффузия полония в глубинные слои и возможное образование при нагревании полонидов металлов.

Первые указания на существование незначительной растворимости полония в металлах (Bi, Sn, Sb, Te, Zn, Cd) были в работах Таммана в 1932 г. [186]. Позднее Гуд [164] установил, что в золоте и висмуте полоний растворяется неограниченно, а алюминий, углерод, молибден, вольфрам, железо и тантал с полонием не реагируют. Общие закономерности образования сплавов в интерметаллических соединениях в биметаллических системах сформулированы в ряде работ. Характер взаимодействия двух элементов можно предсказать, исходя из положения этих элементов в периодической системе, размеров атомов, валентности и электроотрицательности. Однако ни один из этих факторов в отдельности не является достаточным для определения возможности и характера взаимодействия. Правильные выводы могут быть сделаны при рассмотрении их в совокупности.

Пониманию характера взаимодействия полония с различными элементами во многом способствует химическая аналогия полония с селеном и теллуром. Селен и теллур обладают высокой химической активностью и образуют с элементами многочисленные селениды и теллуриды. Следовательно, можно ожидать такой же актив-

ности и у полония. Результаты взаимодействия полония с химическими элементами показывают, что свойства полонидов должны быть близки к свойствам соответствующих селенидов и теллуридов (халькогенидов). Это подтверждается идентичностью кристаллических структур и химических формул теллуридов и большинства полонидов.

На рис. 32 по данным работы [187] приведены параметры кристаллических решеток полонидов РЗЭ и соот-

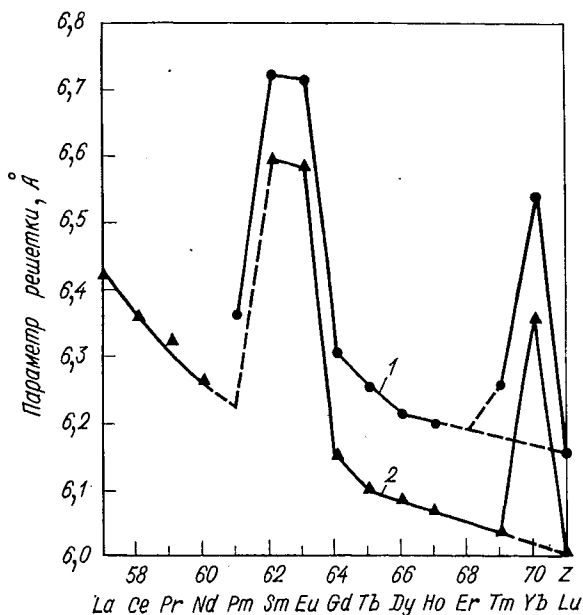


Рис. 32. Характеристика параметров решетки полонидов (1) и теллуридов (2) РЗЭ.

ветствующих теллуридов. Однако известно, что имеются различия в поведении полония и теллура. Например, теллур в отличие от полония образует теллуриды углерода и тантала, тогда как у полония соединений с углеродом и танталом до 700°C не обнаружено. Начало систематических исследований соединений полония с металлами положили Витteman и Георги [188]. Методом рентгеноструктурного анализа [189, 190] для большинства полученных соединений было установлено образование

полонидов, а в работе [191] Г. А. Крестовым было дано термодинамическое обоснование существования полонидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Физические свойства металлического полония — высокая летучесть, саморазогревание вследствие поглощения α -излучения, агрегатная отдача под воздействием α -излучения, приводящая к распространению полония в воздухе и к образованию аэрозолей, легкая окисляемость в воздушной среде — требуют принятия целого ряда предосторожностей, обеспечивающих сохранение агрегатного состояния вещества как в процессе подготовки его к проведению реакции, так и во время ее протекания.

К числу первоочередных предосторожностей, принимаемых при изучении физических свойств металлического полония и его соединений, относится проведение подготовительных операций с металлами в боксах, заполненных инертной атмосферой (например, аргонем) с целью предохранить исходные материалы от окисления. Проведение реакций получения металла и реакций взаимодействия осуществляется в герметичной аппаратуре и при хорошем вакууме ($\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.).

Низкая температура плавления и высокая летучесть металлического полония усложняет проведение реакций взаимодействия металлов при температуре плавления или близкой к ней, когда возможно осуществить наиболее полное взаимное диффузионное проникновение. При нагревании двух взаимодействующих металлов один из них — полоний — при повышении температуры переходит в парообразное состояние. Поэтому обычно реакции взаимодействия полония с металлами проводятся при температуре, когда исследуемый металл находится в твердом состоянии, а полоний в виде паровой фазы.

Условия проведения реакций образования полонидов и изучения их физических и физико-химических свойств во всех исследованиях были довольно близкие. Полоний в каждом опыте применялся в количестве, отвечающем активности в несколько кюри. Исследуемый металл и металлический полоний помещают в кварцевый капилляр (трубку), разделенный на два или три отсека. Капилляр вакуумируют и запаивают. Температуру части капилляра, в которой помещается полоний, повышают до 350—400 °С. Место расположения образца металла нагревают несколько выше относительно температуры расположения образца полония, чтобы избежать его конденса-

ции. Температура в зоне образца металла может быть поднята значительно выше, т. е. до температуры, необходимой для начала реакции. Пары полония заполняют

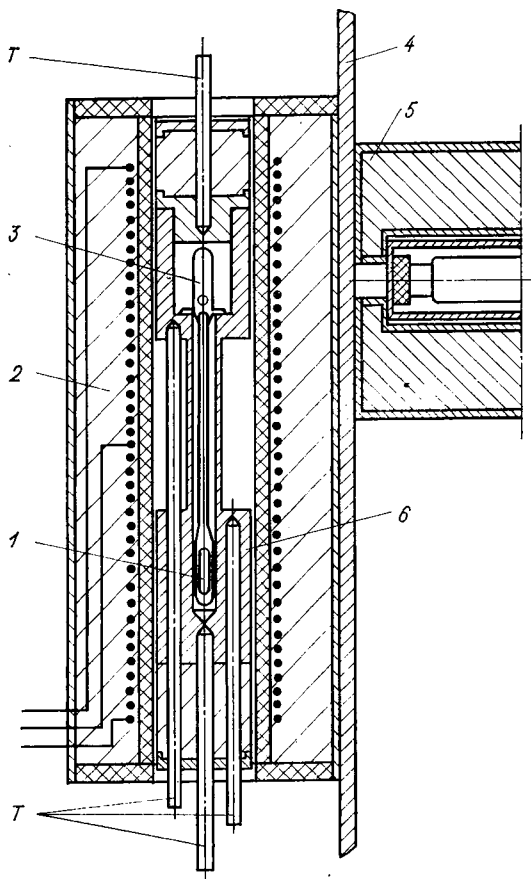


Рис. 33. Схема установки для получения полонидов:

1 — ампула с полонием; 2 — нагреватель; 3 — ампула с металлом; 4 — стенка бокса; 5 — сцинтилляционный гамма-счетчик; 6 — вставка для крепления; T — термодатчики.

нагретую область трубки, где расположен исследуемый металл, и вступают в реакцию с образованием раствора, сплава или соединения типа полонидов.

Схематически установка для проведения эксперимента показана на рис. 33 [187]. Наблюдение за распространением полония в трубке и его концентрированием производят непрерывно, используя гамма-счетчики для измерения интенсивности излучения изотопа ^{210}Po . По перемещению пика интенсивности γ -излучения на кривой распределения активности по длине трубки можно установить начало взаимодействия и получить количественную характеристику процесса. После завершения опыта проводят визуальное наблюдение за свечением образца и калориметрирование количества прореагировавшего полония. В работе [187] для реакции взаимодействия полония с прометием использовали изотоп ^{147}Pm высокой чистоты, излучение которого облегчало контроль за процессом.

Исследуемые материалы применяют высокой степени чистоты, подвергая недостаточно чистые металлы дополнительной очистке. Наличие посторонних примесей может привести к образованию сложной системы, не поддающейся расшифровке (например, рентгеноструктурному исследованию или определению стехиометрического состава). Незначительное количество примесей в полонии, например свинца, образующегося за счет распада полония, может привести к изменению свойств полученного соединения.

Для получения более точных результатов рекомендуется переочистку препарата полония и получение его в виде металла проводить перед началом опыта, так как за сутки около 0,5% Po превращается в ^{206}Pb . Под воздействием агрегатной отдачи атомов ^{206}Pb , а также α -частиц решетка металлического полония разрушается: при одном акте распада полония происходит смещение 1 000—2 000 атомов полония; за сутки все атомы в решетке металла смещаются и решетка становится аморфной [165]. Эти же изменения могут происходить и в решетке полученного соединения полония с металлом.

Метод очистки препарата полония, выделенного из раствора облученного висмута электрохимическим методом на платиновой подложке, который был использован для изучения образования полонидов [187], состоял в следующем: дистилляционная возгонка полония с платиновой подложки и получение конденсата на поверхности стеклянной трубки; растворение конденсата полония в 7,8 н. HNO_3 и разбавление раствора примерно в 5—

10 раз; электрохимическое осаждение полония на танталовой фольге (толщиной 0,2 мм); повторная дистилляция полония с танталовой подложки в кварцевый капилляр, предназначенный для проведения исследования.

При таком методе переочистки полоний получается высокой степени чистоты. Аналогичные приемы переочистки полония описаны в других работах, в которых применяли различную температуру возгонки. Использование в качестве подложки тантала при электрохимическом выделении обеспечивало легкость удаления полония при дистилляции, так как полоний с танталом при нагревании не образует соединений.

В большинстве случаев взаимодействие паровой фазы полония с металлами проходит довольно быстро. Однако замечено, что реакция протекает значительно быстрее и полнее, если исследуемые металлы используются в виде порошков. Одним из наиболее эффективных методов следует считать приготовление порошков через гидрирование металлов [187, 192]; возможно приготовление металлических образцов в виде стружки или опилок, но они имеют значительно меньшую поверхность, а следовательно, и реакция протекает медленнее.

Применение изучаемых металлов в виде порошков, полученных через гидрирование, обеспечивает отсутствие на поверхности металла окисных пленок, которые замедляют процесс взаимодействия парообразного полония с металлом. Известно, что взаимодействие пара и твердого металла происходит прежде всего в поверхностном слое, который очень быстро заполняется образующимся соединением на глубину до нескольких микрон. Затем взаимодействие замедляется и процесс идет за счет диффузии металла в металл. При повышении температуры скорость диффузии возрастает и реакция протекает быстрее.

В работе [189] при изучении взаимодействия полония с РЗЭ условия во всех опытах были одинаковыми: металл применялся в виде порошков и предохранялся от окисления; молярные отношения $Po:RZ\bar{E}$ были очень близкими; температура взаимодействия поддерживалась одинаковой. Авторы этой работы установили соединение $Po_3(RZ\bar{E})_2$. В работе [190] температура взаимодействия поддерживалась более низкой и было получено соединение с соотношением $Po:RZ\bar{E}=1:1$. Термическая устойчивость полученных соединений изучалась в работах

[189, 190, 193]. Условия получения полонидов с РЗЭ по данным работы [189] приведены в табл. 71, а по данным работы [190] — в табл. 72. Соединения с гафнием образуются при температуре 480—600 °С [194].

Таблица 71

Условия получения полонидов с редкоземельными металлами состава (РЗЭ)₂Ро₃ [189]

РЗЭ	Количество		Мольное отношение Ро : РЗЭ	Продолжительность реакции, ч	Количество прореагировавшего Ро, %
	РЗЭ, мг	Ро, кюри			
Y	0,8	14,20	1,66	3,75	90
La	2,6	28,34	1,54	3	90
Ce	2,0	21,17	1,57	5,5	80
Pr	4,8	50,24	1,9	1	90
Nd	2,3	24,55	1,58	7	80
Sm	5,4	52,75	1,53	1,5	90
Eu	4,9	47,19	1,54	10,5	80
Gd	4,6	43,09	1,54	1,5	95
Tb	3,2	30,22	1,55	10	50
Dy	4,3	39,36	1,55	3	20
Ho	6,1	55,25	1,57	5,5	20
Tm	3,3	29,29	1,56	5	80
Yb	4,1	35,29	1,55	7	80
Lu	3,7	31,22	1,54	2,75	90

Примечание. Температура проведения опытов во всех случаях была 1000 °С, кроме Рг — 900 °С. Реакция проходила медленно.

В некоторых работах изучено образование полонидов почти со всеми металлами периодической системы элементов. Так, в работе [183] установлено, что в интервале температур 500—700 °С полоний с Au, Fe, Al, Ta, W соединений не образует. Рений не дает соединений с полонием до температуры 1050 °С [188]. Соединение с германием не было получено при температуре 940 °С [195].

В табл. 73 приведены температуры, при которых отмечается начало протекания реакции, и продолжительность реакций до затухания при данных условиях. В этих опытах температура металла лишь немного превышала температуру полония или была близка к ней. Кроме температуры начала взаимодействия определена также температура начала разложения и давление пара полония, приведенное к 0,1 мм рт. ст. при соответствующей температуре (табл. 74).

Условия получения полонидов с редкоземельными металлами состава РЗЭ: Ро = 1 : 1 [190]

РЗЭ	Темпера- тура реакции взаимо- действия, °С	Содержание, %				Продол- житель- ность реакции, ч
		Ро		РЗЭ		
		экспери- менталь- ное	теорети- ческое	экспери- менталь- ное	теорети- ческое	
Y	1000	70,9	70,26	29,1	29,74	2
La	600	60,2	60,19	39,8	39,81	2
Ce	600	61,8	59,98	38,2	40,02	2
Pr	600	63,4	59,84	36,6	40,16	1
Nd	600	60,5	59,28	39,5	40,72	1
Sm	600	55,0	58,28	45,0	41,72	2
Eu	800	52,7	58,02	47,3	41,98	0,75
Gd	600	58,9	57,18	41,1	42,82	1
Tb	700	52,0	56,92	48,0	43,08	1
Dy	800	56,8	56,38	43,2	43,62	1
Ho	700	50,5	56,01	49,5	43,99	0,75
Er	700	48,0	55,66	52,0	44,34	1
Tm	800	57,6	55,42	42,4	44,58	1
Yb	800	50	54,82	50,0	45,18	1
Lu	1000	55	54,55	45,0	45,45	2

Примечания. 1. При расчете допускалось, что в металлах отсутствуют примеси других металлов.

2. Объемы продуктов реакции с Eu, Tb, Tm, Er, Sc, Y несколько больше, чем исходных образцов металлов; с Nb, Yb, Ce больше примерно в два раза.

3. Исследуемые металлы применялись в виде активированных порошков.

Таблица 73

Температурные условия начала реакции взаимодействия полония с металлами

Металл	Температура начала реакции взаимодействия, °С		Давление пара Ро, мм рт. ст.	Продолжительность реакции, ч	Литература
	металла	полония			
Be	600	575	7	7	[188]
Mg	450	425	0,3	5	[188]
Ca	550	525	3	0,7	[188]
Sr	500	500	1	24	[188]
Ba	525	525	3	5,0	[188]
Zn	550	535	3	5,0	[196]
Cd	550	550	4	16	[196]
Mn	350—450	350	0,04	2	[195]
Cd	500—600	450	0,63	1,5	[195]
Sb	340	340	0,03	Взаимодействуют очень слабо	[195]
Pr	400—500	400	0,18	То же	[195]

Летучесть полонидов

Металл	Соединение	Температура начала, °C		Давление пара, мм рт. ст. в T, °C	Примечание	Литература
		образования соединения	разложения			
Cu	Состав не установлен	—	—	0,1/400	Соединение устойчивое	[188]
Ag	То же	400	559	—	—	[188]
Be	BePo	600	600	0,1/>600	—	[188]
Mg	MgPo	450	500	0,1/>500	—	[188]
Ca	CaPo	550	600	0,1/>600	—	[188]
Sr	SrPo	500	650	0,1/>650	—	[188]
Ba	BaPo	525	650	0,1/>650	—	[188]
Zn	ZnPo	350	400	0,1/500	—	[188]
Cd	CdPo	525	500	0,1/500	—	[188]
Hg	HgPo	200	300	0,1/300	—	[188]
Pb	PbPo	350	600	0,1/700	—	[188]
Ni	NiPo	300—600	500	0,1/500	—	[188]
Mg	MgPo	350—450	650	—	Летучесть	[195]
In	Состав не установлен	340—400	690	—	Диссоциация	[195]
Mn	То же	350—450	660	—	То же	[195]
Sb	" "	≥340	340	—	Сплав	[195]
Ge	" "	940	—	—	"	[195]
Pr	" "	400—500	>1050	—	Соединение устойчивое	[195]
Gd	" "	560—600	>1050	—	—	[195]
Hf	" "	480—600	700	0,1/800	—	[194]
Pm	PmPo	—	1000—1600	—	—	[187]
Pt	PtPo ₂	450—600	—	—	—	[21]

Продолжительность реакций взаимодействия при температуре начала реакции колебалась в пределах от 1 до 24 ч. Установить причину таких колебаний довольно трудно, так как определить состояние вещества после проведения реакции почти невозможно, а кристаллографический анализ не дает исчерпывающего объяснения.

При получении устойчивых соединений большое внимание следует обращать на выбор и подготовку материалов ампул и капилляров. Например, необходимо избегать прямого контакта полония и изучаемого металла с материалами, из которых изготавливаются капилляры. В работах [189, 192] при получении полонида германия

было отмечено влияние кислорода, попадающего из кварцевой ампулы, т. е. замещение полония кислородом кварца. Для предохранения от окисления вследствие протекания воздуха через разогретые стенки капилляра последний помещали в вакуумированную защитную трубку, заполненную инертным газом (например, гелием).

Идентификация полученных соединений производится рентгеноструктурным анализом, а состав соединения устанавливается по мольному соотношению прореагировавших веществ (при насыщении полония металлом). Термическая устойчивость и испаряемость соединений изучались масс-спектрометрическим методом.

Интервал температуры, в котором идет процесс образования полонидов, лежит в пределах 400—600 °С. Процесс взаимодействия полония с РЗЭ и тугоплавкими металлами проходит при 600—1 000 °С. Температура плавления полонидов РЗЭ по данным работ [189, 190] приве-

Таблица 75

**Температура плавления соединений полония
с редкоземельными металлами**

Металл	Температура плавления/кипения металла, °С	Соединение полония с металлом	Температура плавления соединения, ±50 °С	
			[189]	[190]
Sc	1539/2730	ScPo	≥1840	—
Y	1509/2927	YPo	≥1700	1700
La	920/3370	LaPo	≥1620	1457
Ce	795/3468	CePo	1540	1430
Pr	935/3127	PrPo	1442	1253
Nd	1024/3027	NdPo	1460	1423
Sm	1072/1900	SmPo	1495	1474
Eu	826/1439	EuPo	1670	1488
Gd	1312/3000	GdPo	1635	1675
Tb	1356/2800	TbPo	≥1370	2000
Dy	1407/2600	DyPo	2335	2048
Ho	1461/2600	HoPo	≥1460	1760
Er	1497/2900	ErPo	≥1435	2081
Tm	1545/1727	TmPo	≥2040	2200
Yb	824/1427	YbPo	>2400	1212
Lu	1652/3327	LuPo	1898	1898
Pm	(1027/—)	PmPo	1660*	—

Примечание. В работе [190] указывается, что при доведении полонидов РЗЭ до плавления полоний быстро выделяется в свободном состоянии; при 1000 °С начинается диссоциация (кроме полонидов La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Tm, Lu).

* Это значение получено для образца, хранившегося до проведения опыта около суток.

дена в табл. 75. Данные табл. 76 характеризуют кристаллографические свойства изученных соединений полония с металлами.

На основании устойчивости полонидов металлов и их температуры плавления все полониды можно разделить примерно на две группы: одна группа объединяет соединения, практически устойчивые до 700 °С; другая — соединения с редкоземельными металлами, устойчивыми до 1 100—1 300 °С (за практически устойчивые принимаются соединения, давление пара полония над которыми не превышает 0,1 мм рт. ст.)

Получение термоустойчивых соединений полония открывает большие возможности его использования для научных и технических целей: для получения концентрированных препаратов, содержащих сотни тысяч кюри полония, для обеспечения безопасных условий при эксплуатации тепловых блоков и нейтронных источников.

Определение устойчивости полонидов металлов (температуры диссоциации, давления пара полония и др.) для различных температур производится видоизмененным методом Кнудсена в вакуумированной кварцевой ампуле (путем измерения γ -активности полония). Термическую устойчивость и испарение полонидов металлов можно измерять также масс-спектрометрическим методом на времяпролетном масс-спектрометре, снабженном ячейкой Кнудсена [193].

В работе [194] давление диссоциации полонида гафния рассчитывалось по формуле

$$P_{\text{мм рт. ст.}} = \frac{17,14q}{SKt} \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где q — количество полония, прошедшего через капилляр, г; S — площадь сечения канала капилляра, см^2 ; K — коэффициент Клаузинга; t — время, сек; T — температура, °К; M — атомный вес полония.

Степень изученности полонидов еще недостаточна, и нет полной характеристики их структуры и стехиметрического состава. По кристаллографическим данным (см. табл. 76) и по некоторым предпосылкам, основанным на аналогии свойств полония и теллура, можно считать доказанным существование полонидов с мольным отношением 1 : 1.


Полониды редкоземельных металлов — черные порошки, легко окисляющиеся на воздухе (вероятно, вслед-


Кристаллографические свойства некоторых полонидов


Соединение	Структура	Параметры решетки, Å	Вычислен- ная плот- ность, г/см ³	Литера- тура
PbPo	Г. ц. к. (типа NaCl)	$a=6,590$	9,64	[188]
HgPo	»	$a=6,250$	11,10	[188]
CaPo	»	$a=6,514$	6,0	[188]
BaPo	»	$a=7,119$	6,30	[188]
SrPo	»	$a=7,796$	6,3	[188]
ZnPo	Типа ZnS	$a=6,280$	7,39	[188]
BePo	»	$a=5,827$	7,35	[188]
CdPo	»	$a=6,665$	7,2	[188]
Na ₂ Po	Типа CaF ₂	$a=7,473$	4,08	[21]
YPo	Типа NaCl	$a=6,251$	8,12	[197]
PmPo	»	$a=6,360$	9,61	[187]
SmPo	»	$a=6,724$	7,87	[190]
EuPo	»	$a=6,720$	7,92	[190]
TbPo	»	$a=6,254$	10,01	[190]
DyPo	»	$a=6,214$	10,31	[190]
HoPo	»	$a=6,200$	10,45	[190]
TmPo	»	$a=6,256$	10,28	[190]
YbPo	»	$a=6,542$	9,08	[190]
LuPo	»	$a=6,159$	10,94	[190]
PtPo ₂	Гексагональная типа Cd(OH) ₂	$a_0=4,104$ $c=1,366$	12,47	[21]
NiPo	Гексагональная типа NiAs	$a_0=3,973$, $c=1,425$	11,53	[21]
NiPo ₍₁₋₂₎	»	$a=3,95$, $c=5,68$	—	[21]
MgPo	»	$a=4,345$, $c=7,077$	6,7	[188]
MnPo	»	$a=4,90$, $c/a=1,6$	—	[21]
BiPo	Ромбоэдрическая или г. ц. к.	$a_0=4,456$, $c=1,325$ — 1,391 $a=3,602$	—	[21]
Ag ₂ Po	Орторомбическая	$a_0=1,327$, $b=5,565$, $c=1,404$,	—	[21]

Полониды металлов

Li	Be											B	C	N	O
Na	Mg											Al	Si	P	S
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)	

 - взаимодействуют

 - не взаимодействуют

 - не исследованы

ствии большого сродства к кислороду). Представление о процессе окисления соединений полония с редкоземельными металлами можно получить, наблюдая характер свечения (или флюоресценции, вызываемой термическим эффектом в сочетании с влиянием α -излучения) при кратковременном пребывании их на воздухе. Так, в работе [189] указывается на характер свечения полонидов: соединения полония с европием и церием дают темно-красное свечение, с эрбием и скандием — желтое, с тулием — слабо-желтое, с лютецием — светло-желтое, с иттрием — оранжевое, с тербием, неодимом, иттербием — не светятся и свечение наблюдается только в области, доступной для пробега α -частиц.

О взаимодействии некоторых полонидов редкоземельных металлов с кислородом воздуха можно судить по данным работы [189], в которой отмечается, что соединения с гольмием и церием пирофорны, а с иттрием — слабопирофорны. Другие полониды редкоземельных металлов к окислению воздуха более чувствительны, и чувствительность возрастает от празеодима к лютецию. В табл. 77 по опубликованным данным приведены сведения о металлах, с которыми изучалось взаимодействие полония.

11. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛОНИЯ

Полоний применяется в различных областях науки и техники как источник энергии излучения.

Идеи прямого использования энергии радиоактивного распада для практических целей, но не оформленные в виде конкретных решений, высказывались еще в начале XX века [198], и впервые об этом было сказано Пьером Кюри в его выступлении при вручении ему и Марии Кюри Нобелевской премии. Осуществление этих идей задерживалось из-за отсутствия необходимого количества радиоактивных элементов. За последние десятилетия появилась возможность получать различные радиоактивные изотопы в виде продуктов деления ядер урана из отходов атомной промышленности.

^{210}Po был одним из первых радиоактивных изотопов, который начали получать искусственным путем в больших количествах при нейтронном облучении природного висмута. Получение других α -излучающих изотопов, например ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{238}Pu , также осуществляется при реакторном нейтронном облучении различных мишеней,

но производство их таким способом менее доступно, так как в качестве исходного материала применяются изотопы, которые сами являются продуктами ядерных реакций.

Радиоактивные элементы как источники излучения в настоящее время в связи с возросшими возможностями получать их в больших количествах нашли широкое применение. Особенно становится перспективным использование их в качестве источников тепловой энергии при создании малогабаритных источников питания приборов и установок космического назначения.

Использование энергии α -излучения изотопов, и в первую очередь ^{210}Po , развивается в следующих направлениях: радиоизотопные энергетические установки; радиоизотопные тепловые источники; источники α -излучения; источники нейтронного излучения.

РАДИОИЗОТОПНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ

Тепловыделение радиоактивных элементов первоначально было использовано для определения периода полураспада вещества с помощью калориметра Бунзена [34]. В дальнейшем этот метод совершенствовался и в настоящее время является основным для определения периода полураспада многих изотопов и абсолютного количества радиоактивных элементов. Наиболее точные данные периода полураспада ^{210}Po получены при использовании этого метода [199, 200].

Кинетическая энергия радиоактивного распада, преобразованная при поглощении излучения в тепловую энергию, выражается в калориях или ваттах. Наиболее высокое удельное тепловыделение (вт/г) будет у радиоактивного изотопа, полученного в виде металла (тепловыделение снижается за счет разбавления веществом, входящим в состав химического соединения изотопа или металла-носителя, применяемого для концентрирования). Часто для оценки энергетической ценности изотопа используется его энергоемкость, т. е. количество киловатт-часов, которые можно получить при заданной тепловой мощности.

Удельная тепловая мощность изотопа кроме энергии излучения зависит также от периода полураспада вещества, т. е. от числа распадов в единицу времени на весовую единицу изотопа.

Для изотопов со средней продолжительностью жизни (от 0,1 года до 100 лет) удельное тепловыделение за счет α -распада составляет от десятых долей ватта до сотен ватт на 1 г вещества. У β -излучающих изотопов удельное тепловыделение ниже в несколько раз. Высокое тепловыделение α -излучающих изотопов дает возможность создать конструкцию теплового блока с радиоактивным изотопом, дающего тепловыделение от единиц до сотен ватт на 1 см^2 поверхности. Тепловая энергия изотопа в таком виде может быть использована непосредственно или быть преобразована различными способами в электрическую энергию.

Оценка пригодности радиоактивных изотопов для тепловых и электрических генераторов различного назначения производится по следующим характеристикам: удельному тепловыделению изотопа на 1 г или на 1 см^3 вещества; весовым характеристикам топлива, имеющего требуемую тепловую мощность, на конечный срок работы источника; периоду полураспада изотопа, который определяет срок службы источника; наличию у изотопа проникающего γ - или нейтронного излучения, для ослабления интенсивности которого требуется введение в конструкцию генератора биологической защиты; возможности получения изотопа в количествах, потребных для создания источника; возможности получения химически и термически устойчивых соединений; стоимости изотопа.

В табл. 78 приведены основные характеристики α -излучающих изотопов, представляющих интерес как источники тепловой энергии, а в табл. 79 — некоторых β -излучающих изотопов, уже применяемых в электрических генераторах. Из данных табл. 78 видно, что наилучшими характеристиками из α -излучающих изотопов обладают по тепловыделению ^{210}Po , ^{242}Cm и ^{228}Th . ^{238}Pu и ^{241}Am имеют меньшее тепловыделение. Аналогичную тепловую характеристику имеет ^{147}Pm — β -излучающий изотоп.

Среди α -излучающих изотопов очень мало имеется изотопов — чистых (или практически чистых) излучателей. Это ^{210}Po , ^{238}Pu и ^{241}Am . Остальные изотопы характеризуются более сложным составом излучения. Так, ^{228}Th , ^{227}Ac , ^{232}U обладают жестким γ -излучением с большим выходом квантов за счет γ -излучения, сопровождающего радиоактивный распад дочерних продуктов. Изотопы кюрия отличаются большим выходом нейтронов спонтанного деления.

Альфа-излучающие изотопы — возможные источники тепловой энергии [201]

Изотоп	Период полураспада*	Тип распада	Энергия излучения**, Мэв		E ^{***} _{погл} , Мэв	Вид топлива	Удельное тепловыделение**, вт/г	Температура плавления, °С
			E _(α) , E _(β)	E _(γ)				
²¹⁰ Po ΣE _{ср} *5	138,3 дня	α	5,30 (100) 5,30	0,8 (0,001) 0	5,30	Po — металл Po — РЗЭ	141 100	254 ≥1700
²⁴² Cm ΣE _{ср}	162 дня	α	6,11 (74) 6,07 (26) 6,10	0,044 (26) 0,102 (0,04) 0,01	6,11	Cm — металл Cm ₂ O ₃ CmO ₂	120 110 107	950 ≥1500 ≥1500
²⁴⁴ Cm ΣE _{ср}	18 лет	α	5,80 (77) 5,76 (23) 5,79	0,04 (23) 0,01	5,80	Cm — металл Cm ₂ O ₃	2,8 2,5	950 ≥1500
²³⁸ Pu ΣE _{ср}	86,4 года	α	5,49 (72) 5,45 (28) 5,47	0,044 (28) 0,01	5,48	Pu — металл Pu ₂ C ₃ PuC PuO ₂	0,55 0,51 0,52 0,49	640 1900 1650 2240
²²⁸ Th ↓ ²²⁴ Ra ↓ ²²⁰ Rn ↓ ²¹⁶ Po ↓	1,9 года (3,64 дня) (54,5 сек) (0,158 сек)	α α α α	5,42 (71) 5,34 (28) 5,68 (95) 5,44 (5) 6,28 (99) 5,74 (0,3) 6,78 (100)	0,084 (28) 0,212 (0,4) 0,241 (5) 0,54 (0,3)	33,20	Th — металл ThO ₂	161 140	1650 3250

Изотоп	Период полу- распада*	Тип рас- пада	Энергия излучения**, Мэв		$E_{\text{погл.}}^{***}$ Мэв	Вид топлива	Удельное тепловы- деление*, вт/г	Темпера- тура плав- ления, °С
			$E_{(\alpha)}, E_{(\beta)}$	$E_{(\gamma)}$				
^{212}Pb ↓ ^{212}Bi ↓ ^{212}Po ↓ ^{208}Tl	(10,64 ч) (60,5 мин) ($3 \cdot 10^{-7}$ сек) (3,1 мин)	β^- β^- α β^-	0,34 (84) 0,58 (12) 2,25 (41) 1,55 (6) и др. (17) 6,05 (26) 6,09 (10) 8,78 (64) 1,80 (17) 1,52 (7) 1,28 (8) 1,03 (1)	0,239 (84) 0,30 (2) 0,73 (6) 1,62 (4) 2,61 (36) 0,86 (4,3) 0,58 (28) 0,28 (3,6) 0,51 (8,6) 1,50				
$\Sigma E_{\text{ср}}$			32,45					
^{227}Ac ↓ ^{227}Th ↓ ^{223}Ra ↓	21,6 года (18,4 дня) (11,69 дня)	β^- α α	0,043 (99) 4,94 (1) 6,04 (23) 5,98 (24) 5,76 (21) и др. (32) 5,71 (50) 5,60 (24) 5,74 (11) 5,53 (10) и др. (5)	 0,050 (14) 0,24 (11) 0,030 (27) 0,032 (12) 0,15 (28) 0,27 (21) 0,12 (11)	33,47	Ac — металл	13	1050

Изотоп	Период полу- распада	Тип рас- пада	Энергия излучения**, Мэв		E ^{***} E _{погл.} Мэв	Вид топлива	Удельное тепловы- деление** вт/г	Темпера- тура плав- ления, °C
			E _(α) , E _(β)	E _(γ)				
^{219}Rn ↓ ^{215}Po ↓ ^{211}Bi	(3,92 сек) (1,83·10 ⁻³ сек) (36,1 мин)	α α β ⁻	6,81 (82) 6,55 (13) 6,42 (5) 7,36 (100) 1,39 (80) 0,56 (20)	0,40 (5) 0,27 (9) — 0,83 (13) 0,40 (6)				
ΣE _{ср}	(2,15 мин)	α	6,62 (83) 6,27 (17) 1,44 (100) 33,27	0,35 (17) — 0,39				
^{232}U ↓ ^{228}Th ΣE _{ср}	74 года 1,9 года	α См. ряд ^{228}Th	5,32 (68) 5,26 (32) 32,45 37,45	0,57 (32) 0,13 (0,3) 1,50 1,68	38,59	U — металл UO ₂ UC UN	4,7 4,2 4,5 4,4	1133 2750 2450 2650

* — В круглых скобках указаны периоды полураспада дочерних элементов.

** — Показаны только наиболее важные энергии.

*** — $E_{\text{погл}} = E_{\text{ср}}(\alpha) + E_{\text{ср}}(\beta) + \frac{1}{2} E(\gamma)$.

*** — $P_{\text{уд}} = 2,12 \cdot 10^3 E_{\text{погл}} / AT_{1/2}$, где A — атомная масса, г/моль, T_{1/2} — период полураспада, годы.

*** — Средняя энергия E_{ср} определялась с учетом выхода изотопа.

Бета-излучающие изотопы—возможные источники тепловой энергии [201]

Изотоп	Период полураспада*	Тип распада	Энергия излучения**, Мэв		$E_{\text{погл}}^{***}, \text{Мэв}$	Вид топлива	Удельное тепловыделение, $P_{\text{уд}}, \text{вт/г}$	Температура плавления, °С
			$E(\beta)$	$E(\alpha)$				
^{147}Pm $\Sigma E_{\text{ср}}^{*5}$	2,5 года	β^-	0,23 (100) 0,064	0,121 (0,01) 0	0,064	Pm—металл	0,37	1297
^{90}Sr ^{90}Y $\Sigma E_{\text{ср}}$	28,4 года 2,68 дня	β^- β^-	0,54 (100) 2,26 (100) 1,10	1,7 (0,02) 0	1,10	Sr—металл SrTiO_3 SrO SrZrO_3	0,93 0,45 0,79 0,34	770 1910 2430 2700
^{60}Co $\Sigma E_{\text{ср}}$	5,25 года	β^-	0,31 (100) 0,90	1,17 (100) 1,33 (100) 2,50	1,34	Co—металл	9,0	1493
^{170}Tm $\Sigma E_{\text{ср}}$	127 дней	β^-	0,88 (22) 0,96 (78) 0,32	0,084 (22) 0,02	0,36	Tm—металл Tm_2O_3	13,0 11,0	1600 1600
^{144}Ce ↓ ^{144}Pr	284,5 дня (17,3 мин)	β^-	0,19 (20) 0,32 (76) 0,24 (4) 0,8 (1) 2,3 (1) 2,98 (98)	0,034 (1) 0,041 (1) 0,054 (1) 0,059 (1) 0,080 (6) 0,100 (0,1) 0,134 (17)	1,32	Ce—металл CeO_2 CeN CeS Ce_2O_3	26 21 24 21 22	804 2600 2200 2450 1990

Изотоп	Период полу- распада*	Тип рас- пада	Энергия излучения**, Мэв		$E_{\text{погл}}^{***}$, Мэв	Вид топлива	Удельное тепловы- деление, $P_{\text{уд}}$, вт/г	Темпера- тура плав- ления, °C
			$E(\beta)$	$E(\alpha)$				
$\Sigma E_{\text{ср}}$			1,29	2,18 (0,7) 1,49 (0,3) 0,69 (1,5) 0,06				
^{144}Cs	0,78 года	β^-	0,19 (20) 0,34 (76) 0,24 (4) 0,8 (1) 2,3 (1) 2,98 (98)	0,034 (1) 0,042 (1) 0,054 (1) 0,059 (1) 0,080 (6) 0,100 (0,1) 0,134 (17) 2,18 (0,7) 1,49 (0,3) 0,69 (1,5) 0,06	1,32	Cs—металл CsCl CsF CsO Cs (в стекле)	25 20 22 22 6	28,5 646 864 600 1100
$\Sigma E_{\text{ср}}$			1,29	0,06				
^{106}Ru ^{106}Rh	1 год (30 сек)	β^- β^-	0,04 (100) 3,54 (72) 3,1 (11) 2,44 (12) 2,0 (3) 1,0 (1)	— 1,55 (0,3) 1,14 (1) 1,04 (2) 0,87 (0,5) 0,62 (11) 0,51 (20,5) 0,21	1,53	Ru—металл	31,0	2700
$\Sigma E_{\text{ср}}$			1,42	0,21				

Примечания к табл. 79 те же, что и к табл. 78.

Если рассматривать пригодность изотопов для получения равнозначной тепловой мощности и сравнить весовые характеристики топлива, то они все имеют близкие параметры, за исключением ^{238}Pu , ^{241}Am и ^{147}Pm . Тепловая мощность последних меньше в 10—1 000 раз по сравнению с другими α -излучающими изотопами.

Наличие γ - или нейтронного излучения, требующее введения биологической защиты, значительно увеличивает массу генератора и усложняет его конструкцию. Для примера в табл. 80 приведены материалы, необходимые для снижения интенсивности проникающего излучения до допустимых норм.

Таблица 80

Характеристика биологической защиты для α -излучающих изотопов с тепловой мощностью 20 квт (на расстоянии 3 м до мощности 0,05 бэр/ч)

Топливо-металлы	Масса топлива, кг	Защитный слой	
		от γ -излучения, мм U	от нейтронов спонтанного деления, мм LiH
^{210}Po	0,140	2,5	Не требуется
^{242}Cm	0,165	12	380
^{238}Pu	40,0	Не требуется	Не требуется
^{228}Th	0,125	100	"
^{227}Ac	1,35	44	"
^{241}Am	200,0	Не требуется	"

Примечание. Расчет защиты приводится на изотопы в виде металлов. Применение их в виде окислов или карбидов может привести к увеличению нейтронного фона, если не будут приняты меры, исключающие присутствие изотопов, которые дают выход нейтронов по реакции (α, n).

Из данных табл. 80 можно установить, что преимущество среди α -излучающих изотопов имеют ^{210}Po , ^{238}Pu и ^{241}Am , которые практически не требуют введения биологической защиты. Частично роль защиты у них играют конструкционные материалы и ослабление мягкого γ -излучения в собственном слое вещества. ^{227}Ac и ^{228}Th , как видно из табл. 80, требуют значительной защиты от γ -излучения.

Первые три изотопа рассматриваются в основном как возможное топливо при оценке пригодности их для создания источников энергопитания, необходимых в космических условиях. Окончательный выбор изотопа производится на основании конструктивных проработок генератора энергии с учетом требуемых характеристик

Опытные генераторы тока с использованием ^{210}Po и ^{242}Cm [201, 204]

Страна, фирма, год	Наименование генератора	Вид топлива	Загрузка, <i>кюри</i>	Входная тепловая мощность, <i>вт</i>	Электрическая мощность начального периода, <i>вт</i>	Общий к. п. д.	Масса генератора, <i>кг</i>
США, лаборатория „Монд“, 1954	Генератор № 1	^{210}Po	57	1,8	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,034
	Генератор № 2	^{210}Po	146	4,65	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,2	0,031
	Генератор № 8	^{210}Po	880	29,3	$140 \cdot 10^{-3}$	0,5	
США, лаборатория „Монд“, 1954	Генератор с динамическим преобразователем	^{210}Po	2200	71	—	0,25	—
США, фирма „Мартин“, 1958 1959 1960 1965—1969	SNAP-3B1	^{210}Po	1495	48	2,4	5,0	2,3
	SNAP-3B2	^{210}Po	1738	55,6	2,5	4,5	1,8
	SNAP-3B4	^{210}Po	2177	69,6	4,0	6,75	1,8
	SNAP-29	^{210}Po	—	1000	—	—	183
США, лаборатория „Монд“, 1959	NAP-100*	^{242}Cm	—	—	100	5,16	17,3

Страна, фирма, год	Наименование генератора	Вид топлива	Загрузка, <i>кюри</i>	Входная тепловая мощность, <i>вт</i>	Электрическая мощность начального периода, <i>вт</i>	Общий к. п. д.	Масса генератора, <i>кг</i>
США, фирма „Мартин“, 1959	SNAP-11	^{242}Cm	—	—	21—25	—	13,6
	SNAP-13	^{242}Cm	—	—	12,5	—	1,8
	Генератор высокой мощности	^{242}Cm	—	—	500	—	102
	Генератор аппарата мягкой посадки на Луну	^{242}Cm	~6 з	396	19	4,8	7,55
	Генератор аппарата жесткой посадки на Луну	^{242}Cm	3,65 з	250	13	5,2	2,8
СССР, 1958	Генератор № 5	^{210}Po	—	320	10,15	3,18	3,1
	Генератор № 6	^{210}Po	—	320	9,65	3,02	2,8
	Генератор № 7	^{210}Po	7700	244	5,8	2,36	2,8

* Загрузка топлива не производилась. Работы приостановлены.

работы генератора и условий эксплуатации источника энергопитания и реальной возможности получения изотопного топлива.

По данным, характеризующим β -излучающие изотопы, которые сосредоточены в отходах атомной промышленности [202], лишь очень немногие могут быть использованы в качестве топлива для источников энергопитания приборов космического назначения. Эти изотопы являются большим запасом неиспользованной энергии, которая должна найти широкое применение в других областях науки и техники.

На ^{210}Po как источник тепловой энергии было обращено внимание раньше, чем на другие изотопы, так как возможность получать его в больших количествах наиболее реальна [203]. Первые опытные образцы изотопных генераторов тока были изготовлены на ^{210}Po . Основные характеристики некоторых разработанных генераторов тока приведены в табл. 81. В таблице кроме генераторов на ^{210}Po даны характеристики генераторов на ^{242}Cm , который по периоду полураспада и удельному тепловыделению близок к ^{210}Po .

Начальной ступенью отработки конструкции электрических генераторов тока на изотопном топливе явились конструкции, где изотопное топливо заменялось электрическим нагревателем соответствующей мощности. В первых опытных образцах генераторов, изготовленных для проверки принципов термоэлектрического преобразования, использовались хромель-константановые термопары. Общий к. п. д. установок составлял 0,1—0,2.

По опубликованным данным, в США в лаборатории «Моунд» изготовлено восемь генераторов [201]. Три из этих генераторов были загружены изотопным топливом на ^{210}Po .

В СССР изготовлено семь генераторов опытного типа. Генератор № 7 был загружен топливом на ^{210}Po в количестве 7 700 кюри и давал к. п. д. 2,36 [204]. На рис. 34 изображен общий вид генератора № 7.

Изотопные генераторы тока были установлены в 1965 г. на спутниках связи СССР «Космос-84» и «Космос-90» [205].

В лаборатории «Моунд» (США) была создана ядерная бортовая установка мощностью 100 вт для генератора NAP-100 (Nuclear Auxiliary Power) и радиоизотопная энергетическая установка с динамическим преобра-

зованием энергии, т. е. небольшая паровая машина, приводимая в действие теплом радиоизотопного источника. В 1954 г. для этого генератора было изготовлено три топливных стержня, заполненных 2 200 кюри ^{210}Po с тепловой мощностью ~ 70 вт.

Разрабатываются изотопные двигатели с тепловой мощностью на 5 000—20 000 вт с применением в качестве

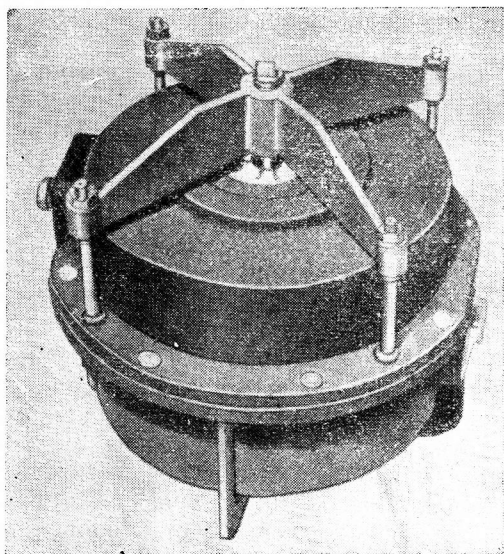


Рис. 34. Общий вид демонстрационного генератора № 7 на основе ^{210}Po .

топлива ^{210}Po , ^{238}Pu и ^{147}Pm . Авторы разработок показали, что двигатели с изотопным топливом имеют преимущество по сравнению с теплехимическим топливом. Радиоизотопное топливо предполагают использовать для подогрева активной зоны, в твердом виде или в виде расплава, получая при этом высокий термический к. п. д., достигающий $\sim 90\%$. При создании микродвигателей рекомендуется использовать тепло радиоактивного изотопа для подогрева гидридов металлов, при нагревании которых выделяется водород. Для установок малой тяги с сублимирующимся твердым топливом также рассматривается возможность применения полония,

Широкое использование изотопов в приборах по исследованию космического пространства ограничивается трудностями, которые возникают при создании условий, обеспечивающих безопасность и предохранение атмосферы и поверхности Земли от радиоактивного заражения. Опасность заражения возникает при получении боль-

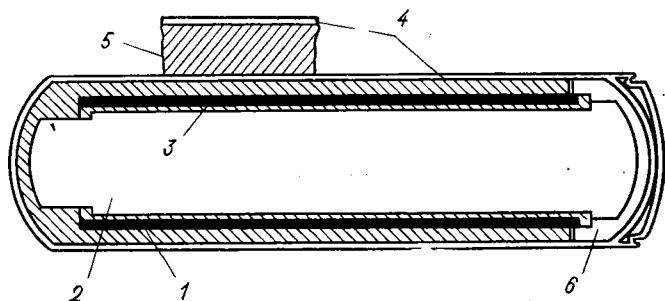


Рис. 35. Типовая конструкция изотопной ампулы для ^{210}Po :
1 — изотопный слой 0,8 мм; 2 — свободный объем ампулы; 3 — втулка;
4 — защитная оболочка; 5 — абляционное покрытие; 6 — корпус ампулы.

шого количества изотопов (при этом появляются различного рода технологические отходы), а также при возможных аварийных ситуациях в процессе эксплуатации изотопных энергосистем — при запуске их в космос или при возвращении на Землю.

При разработке конструкции тепловой ампулы и теплового блока в целом для предотвращения выброса радиоактивного изотопа применяются особые меры предосторожности, обеспечивающие сохранность и герметичность ампулы во всех рабочих и аварийных ситуациях; особое внимание обращается на ударную прочность конструкции и коррозионную стойкость материалов, взаимодействующих с топливной композицией изотопа, и на защиту материалов оболочки от возможного окисления при попадании в атмосферную среду, в природные водоемы или почву. Сохранность изотопной ампулы обеспечивается кроме выбора жаропрочных материалов, устойчивых к длительным силовым нагрузкам, снижением силовой нагрузки на стенки ампулы, возникающей за счет давления гелия, который накапливается при распаде изотопа.

На рис. 35 приведена типовая конструкция изотопной ампулы, применяемой для ^{210}Po , а на рис. 36 — разрез

изотопной ампулы изотопного электрического генератора SNAP-3В. В этой конструкции предусмотрены высокопрочные жаростойкие материалы для внутренней оболочки ампулы и защитные покрытия наружной оболочки, предохраняющие ее при входе в атмосферу от эрозионного разрушения и от окисления.

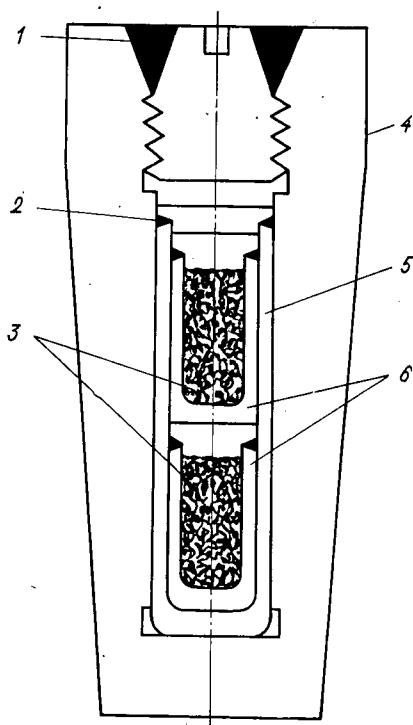


Рис. 36. Разрез изотопной ампулы генератора SNAP-3В:

1, 2 — сварные швы; 3 — топливо ^{210}Po ; 4 — внешняя капсула (Хейнес-25); 5 — вторичная оболочка капсулы (нерж. сталь 304); 6 — первичная оболочка капсулы (нерж. сталь 304).

В конструкциях генераторов предусматриваются различные системы сохранности топливной ампулы после завершения программы работ с удалением ее на далекие орбиты или с возвращением на Землю [203], а также разбираются возможные варианты разброса топлива на больших высотах и роль крупности частиц при оседании их на поверхность Земли. Роль крупности частиц, несущих радиоактивный изотоп, в той опасности, которая может возникнуть при вдыхании этих частиц, рассматривается в работе [206]. Заражения организма человека и окружающей

среды в результате миграции радиоактивных элементов, попавших на поверхность Земли или в природные водоемы, по цепочке почва — растение — животное рассматриваются с общих позиций поступления их в живой организм, объяснение которому общее для всех случаев попадания радиоактивных веществ в биосферу [207].

Для некоторых радиоактивных изотопов известен период полувыведения из атмосферы с различных высот.

Подход к оценке скорости оседания радиоактивных изотопов во многом определяется крупностью взвешенных частиц пыли или аэрозолей, присутствующих в воздухе, которые являются их адсорбентами или центрами конденсации. На основании этого считается, что длительность пребывания радиоактивных частиц во взвешенном состоянии определяется не столько свойствами изотопа, сколько составом и крупностью частиц. Накопление радиоактивных изотопов в космическом пространстве или в атмосфере происходит тем медленнее, чем меньше период полувыведения частиц и чем меньше период полураспада изотопа.

Рекомендуется применять в качестве топлива радиоактивные изотопы в виде соединений, сплавов или других топливных композиций (содержащих матрицу в виде металлокерамики), обладающих наибольшей химической и термической устойчивостью, низкой летучестью и плохой растворимостью в воде. Например, изотопное топливо с ^{90}Sr применяется в виде SrTiO_3 ($t_{\text{пл}}=1910^\circ\text{C}$); ^{144}Ce — в виде CeO_2 ($t_{\text{пл}}=2600^\circ\text{C}$); ^{238}Pu — в виде PuO_2 ($t_{\text{пл}}=2240^\circ\text{C}$); ^{242}Cm — в виде Cm_2O_3 ($t_{\text{пл}}>1500^\circ\text{C}$); ^{210}Po рекомендуется применять в виде полонидов металлов, и в первую очередь в виде полонидов редкоземельных металлов ($t_{\text{пл}}=1500\div 2400^\circ\text{C}$), обладающих малой летучестью [208, 209].

Сочетание химически и термически устойчивых соединений изотопа с надежной конструкцией изотопной ампулы дает возможность создать надежную конструкцию теплового блока.

РАДИОИЗОТОПНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ИСТОЧНИКИ

Большие запасы тепловой энергии, сосредоточенные в отходах атомной промышленности, и изотопы, дополнительно получаемые синтезированием при нейтронном облучении, могут найти успешное применение. Для этого следует решить технические задачи, связанные с методами выделения, концентрирования и повышения коэффициента полезного использования. Последний будет всегда значительно выше для прямого использования тепла, чем для его преобразования в электрическую энергию.

В настоящее время уже известны случаи использования изотопов в различных нагревательных системах, в частности для теплоснабжения в районах, труднодо-

ступных для подачи тепловой энергии. Сюда же следует отнести тепловые системы для опреснения воды в районах, не имеющих постоянного снабжения питьевой водой. Это могут также быть нагревательные системы для поддержания температуры электрических аккумуляторных батарей и различных приборов.

Наиболее крупным объектом применения изотопного топлива для этих целей оказалась серия автоматических

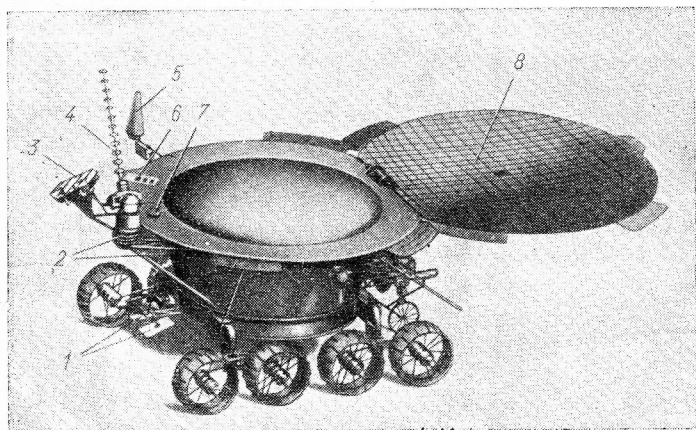


Рис. 37. Автоматическая станция «Луноход-1»:

1 — тепловой блок; 2 — телекамеры; 3 — угольный отражатель; 4, 5 — антенны; 6 — блок рентгеновского телескопа; 7 — блок дозиметра; 8 — солнечная батарея.

лабораторий, работающих в условиях лунной поверхности [210, 211]. На автоматической станции «Луноход-1» (рис. 37, 38) изотопный тепловой блок с ^{210}Po обеспечил непрерывную работу космической лаборатории в течение 11 месяцев. Лаборатория «Луноход-2» также снабжалась теплом, которое поставлял тепловой блок с ^{210}Po [212].

Тепловые системы, основанные на использовании α -излучающих изотопов, могут найти применение как подогреватели для специальных костюмов водолазов при подводных работах, как системы подогрева и разложения химического топлива и как источник тепловой энергии для обеспечения жизнедеятельности экипажа в далеких межпланетных путешествиях.

Применение изотопов как источника тепловой энергии в бытовых условиях населения Земли зависит от правильной оценки опасности, которая может возникнуть при использовании радиоактивных изотопов, культуры

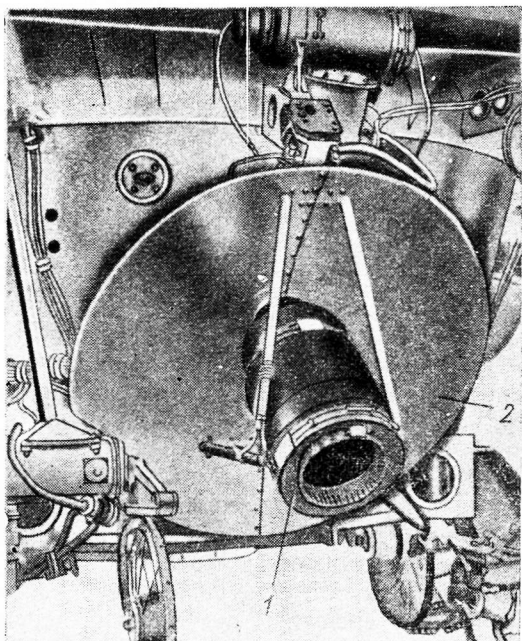


Рис. 38. Расположение теплового блока на станции «Луноход-1»:

1 — тепловой блок; 2 — экран.

обращения и использования мер защиты. Положительный опыт разработки и эксплуатации изотопных генераторов в различных условиях, возрастающие возможности получения радиоактивных изотопов в больших количествах позволяют надеяться, что энергия радиоактивного распада будет использоваться наиболее полно [213].

ПОЛОНИЙ — ИСТОЧНИК α -ИЗЛУЧЕНИЯ

Начало применению излучения радиоактивных элементов было сделано М. и П. Кюри с терапевтическими целями (радий-Кюри-терапия). ^{210}Po использовался в ви-

де альфа-аппликаторов для лечения кожи, а γ -излучение радия — для глубокого облучения. В настоящее время в гамма-терапии применяется в качестве источников γ -излучения ^{60}Co , а применение альфа-аппликаторов на основе полония заменяется другими видами облучения. В нейтроно-терапии, широко применяемой для наиболее глубокого облучения, в основном использовались до последнего времени нейтронные источники смеси Po—Be.

Полоний-210 применяется при исследованиях радиационно-химических процессов в химических и биохимических средах как источник внешнего и внутреннего облучения, обладающий высокой энергией излучения. Ионизирующая способность α -излучения изотопов полония, присутствующих в атмосферном воздухе, служит индикатором при изучении распространения радона и скорости перемешивания воздуха.

Свойство радиоактивных веществ вызывать ионизацию воздуха, увеличивая его проводимость, первоначально наблюдалось по скорости разрядки листов электроскопа. Позднее это свойство нашло применение в текстильной промышленности для снятия статического заряда, возникающего при трении различных поверхностей (металл — воздух, металл — ткань). В качестве источников ионизирующего излучения применялись радий и полоний [198], а в настоящее время используют и другие α - и β -излучающие изотопы.

Используя эффект ослабления α -излучения при прохождении через вещество, разработали специальные приборы для определения толщины тонких слоев металлов, бумаги и других материалов. В качестве метода регистрации применяют автордиографию или ионизационные методы [214].

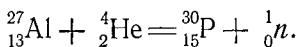
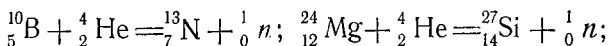
ПОЛОНИЙ — ИСТОЧНИК ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Образование радиоактивных изотопов при облучении вещества нейтронами по реакции (n, γ) положено в основу активационного анализа для определения примесей, присутствующих в различных веществах, физико-химического состава вещества и других свойств. Нейтронные источники применяют для анализа состава вещества по эффекту замедления, поглощения или размножения нейтронов.

Нейтронные источники для активационного анализа изготавливают в основном на смеси полония и бериллия. В некоторых случаях полоний заменяют плутонием.

Реакция взаимодействия α -излучения с легкими атомами (Be, F, B и др.), сопровождающаяся выходом нейтронов, послужила основой для создания нейтронных источников, имеющих спектр нейтронов, близкий к спектру деления. ^{240}Po — один из наиболее распространенных изотопов, которые используются для этих целей. Эти источники нейтронов легко доступны для применения в лабораторных и полевых условиях.

В активационном анализе используют также реакцию (α, n) на легких элементах, и по выходу нейтронов или по β -активности продуктов ядерных реакций определяют присутствие различных химических элементов. Эту реакцию, так же как и (n, γ) , применяют в аналитических и геологоразведочных работах. Например, при облучении α -частицами полония (или других α -излучающих изотопов) рудных образцов возможно обнаружить по появлению нейтронов бериллий. Эту же реакцию (на бериллий) используют для обнаружения бериллия в пыли воздуха. Чувствительность этой реакции очень высокая и, по данным работы [215], достигает 0,2 мкг Be. При облучении α -частицами различных минералов или рудных образцов по появлению β -активности вновь образованных изотопов можно обнаружить присутствие алюминия, магния, бора и других элементов. Используют при этом реакции типа



Этот метод активационного анализа осуществим как в лабораториях, так и в полевых условиях, для его осуществления не требуется никаких химических операций.

НЕЙТРОННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Использование α -излучения радиоактивных изотопов для изготовления нейтронных источников основано на осуществлении реакции взаимодействия α -частиц с ядрами легких атомов Be, B, F, Li, Na, Al, Sb. Проницаемость барьера средних и тяжелых атомов для α -частиц с энергией 5—8 Мэв незначительна.

В качестве источников α -излучения первоначально применяли радон (в равновесии с продуктами распада), радий и полоний. Полоний был менее доступен в силу ограниченной возможности его получения.

Преимущество полониевых нейтронных источников перед радоновыми и радиевыми состоит в почти полном отсутствии у ^{210}Po γ -излучения. Интенсивность γ -линии с энергией 800 кэв составляет $1,2 \cdot 10^{-5}$ γ -квант на один

Таблица 82

Уменьшение активности ^{210}Po

Дни	Количество оставшегося Po, %	Дни	Количество оставшегося Po, %
0	100	80	66,99
10	95,12	90	63,71
20	90,47	100	60,60
30	86,05	110	57,64
40	82,84	120	54,82
50	77,85	130	52,15
60	74,04	138,3	50,0
70	70,43		

α -распад. Недостатком полониевых источников является сравнительно короткий период полураспада ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,3$ дня), вследствие чего интенсивность α -излучения, а следовательно, и выход нейтронов в единицу времени убывает ежедневно на 0,5%. В табл. 82 приведен распад ^{210}Po . В настоящее время имеются другие, синтезированные α -излучающие изотопы: ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{238}Pu ,

Таблица 83

Выход нейтронов на 1 кюри радона в 1 сек

Элемент	Выход нейтронов	Выход относительно Be, %
Be	$(14,8 \pm 0,8) \cdot 10^6$	100
B	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^6$	22
C	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^4$	0,25
F	$(1,22 \pm 0,08) \cdot 10^6$	8,3
Mg	$(0,42 \pm 0,03) \cdot 10^6$	2,9
Al	$(0,37 \pm 0,03) \cdot 10^6$	2,5
Si	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^4$	0,4

Выход нейтронов из толстых мишеней легких элементов при бомбардировке α -частицами ^{210}Po

Элемент	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц	Выход относительно Be, %	Элемент	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц	Выход относительно Be, %
Li	2,6	3,2	Na	1,5	1,88
Be	80,0	100	Mg	1,4	1,75
B	24,0	30	Al	0,25	0,31
C	0,11	0,14	Si	0,16	0,20
N	0,01	0,013	Cl	0,11	0,14
O	0,07	0,09	Ar	0,35	0,44
F	12,0	15			

Примечание. Выход нейтронов Po—Be-источника составляет 1/7 выхода Ra—Be-источника.

^{232}U , которые рассматриваются как поставщики энергии α -излучения.

Выход нейтронов по реакции (α, n) и их энергии зависят от энергии бомбардирующей α -частицы. Выход нейтронов определяется как число нейтронов, испускаемых источником на 10^6 α -частиц или на 1 кюри радиоактивного вещества. В табл. 83 приведены значения выходов нейтронов при взаимодействии с легкими элементами α -частиц радона (в равновесии с продуктами распада) [216]. В табл. 84, 85 приведены значения выхо-

Таблица 85

Выход нейтронов из различных соединений легких элементов при бомбардировке α -частицами ^{210}Po

Элемент или соединение	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц	Выход нейтронов на 1 кюри	Элемент или соединение	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц	Выход нейтронов на 1 кюри
BeF_2	28,7	$1,06 \cdot 10^6$	KF	4,93	$1,82 \cdot 10^5$
BeO	93	$1,22 \cdot 10^6$	LiF	8,50	$3,15 \cdot 10^5$
NaBeF_4	15,2	$5,62 \cdot 10^5$	CaF_2	6,95	$2,57 \cdot 10^5$
K_2BeF_4	13,4	$5,96 \cdot 10^5$	AlF_3	8,90	$3,26 \cdot 10^5$
BF_3	14,0	$5,18 \cdot 10^5$	SbF_5	7,97	$2,95 \cdot 10^5$
NaBF_4	11,3	$4,18 \cdot 10^5$	PoF_4	6,55	$2,42 \cdot 10^5$
KBF_4	10,4	$3,85 \cdot 10^5$	PoO_2	0,025	$9,2 \cdot 10^2$
LiBF_4	12,4	$4,59 \cdot 10^5$	^{18}O	31	$1,15 \cdot 10^6$
NaF	6,5	$2,41 \cdot 10^5$			

**Выход нейтронов из толстых бериллиевых мишеней
при бомбардировке α -частицами различных энергий**

α -Излучатель	Энергия α -частиц, Мэв	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц	α -Излучатель	Энергия α -частиц, Мэв	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц
U	4,18	40	RaA	5,998	120
Ra	4,791	55	RaC'	7,680	200
Rn	5,486	90	RaF(^{210}Po)	5,298	80

дов нейтронов при взаимодействии α -частиц ^{210}Po с легкими элементами и их соединениями [216]. Выходы нейтронов из толстых бериллиевых и борных мишеней даны в табл. 86, 87 [217]. Из приведенных в таблицах данных следует, что наибольший выход нейтронов дают источники, в которых используется бериллий.

Вследствие различной энергии α -частиц (Ra и продуктов распада) энергетический спектр нейтронов про-

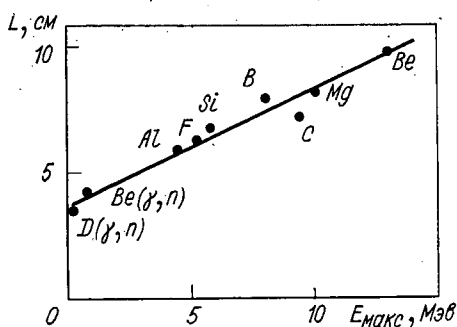


Рис. 39. Зависимость длины релаксации от максимальной энергии нейтронов.

стирается до максимальной энергии 13,08 Мэв. Наиболее вероятная энергия нейтронов равна 5 Мэв, а средняя энергия — примерно 2,5 Мэв.

Среднюю энергию нейтронного спектра можно определить, зная длину релаксации. Длина релаксации есть расстояние, на котором интенсивность нейтронного пучка вследствие поглощения нейтронов средой уменьшается в e раз от своего первоначального значения. Средняя энергия нейтронов $E_{\text{ср}}$ и длина релаксации L для воды

Выходы нейтронов из толстых борных мишеней

α -Излучатель	Энергия α -частиц, Мэв	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц	α -Излучатель	Энергия α -частиц, Мэв	Выход нейтронов на 10^6 α -частиц
Ra	4,791	15	RaC'	7,680	100
Rn	4,486	30	RaF(^{210}Po)	5,298	24
RaA	5,998	40			

связаны выражением [216] $E_{\text{ср}} = (L/1,38) - 2,22 \text{ Мэв}$. (Для других водородсодержащих сред значения коэффициентов иные).

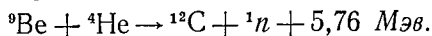
Таблица 88

Характеристика нейтронов для (α, n) -реакции на легких атомах

Источник излу- чения (Rn+Me)	$E_{\text{макс}}$, Мэв	$E_{\text{ср}}$, Мэв	L , см	$r_{\text{ср}}^2$, см ²
^9Be	13,08	4,7	$9,6 \pm 0,1$	350
^{10}B	8,15	3,4	$7,8 \pm 0,3$	296
^{11}B	7,29	—	$7,8 \pm 0,3$	—
^{13}C	9,53	2,9	$7,1 \pm 0,5$	247
^{19}F	5,28	2,3	$6,2 \pm 0,2$	226
^{25}Mg	10,15	3,6	$8,1 \pm 0,2$	288
^{26}Mg	7,43	—	$8,1 \pm 0,2$	—
^{27}Al	4,54	2,0	$5,8 \pm 0,2$	216
^{29}Si	5,81	2,6	$6,7 \pm 0,3$	239

В табл. 88 приведены значения максимальной энергии нейтронов ($E_{\text{макс}}$), средней энергии нейтронов ($E_{\text{ср}}$), длины релаксации (L) и среднее значение квадрата расстояния ($r_{\text{ср}}^2$), на которое удаляется нейтрон от источника в толще воды, для реакции (α, n) на легких атомах. На рис. 39 показана зависимость длины релаксации от максимальной энергии нейтронов.

Под воздействием α -частиц полония с энергией 5,3 Мэв наибольший выход нейтронов дает основная реакция на бериллии:



На рис. 40 приведен энергетический спектр нейтронов Po—Be-источника [218], а на рис. 41 — спектр нейтронов Po—B-источника.

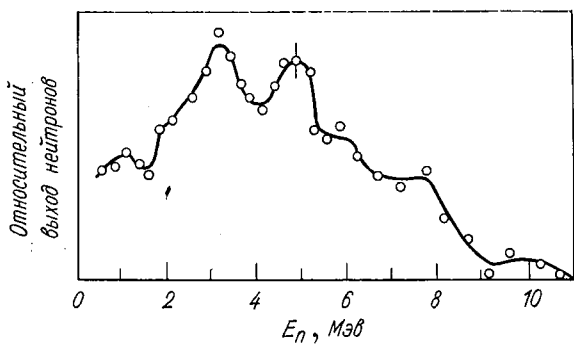


Рис. 40. Энергетический спектр нейтронов Po—Be-источника.

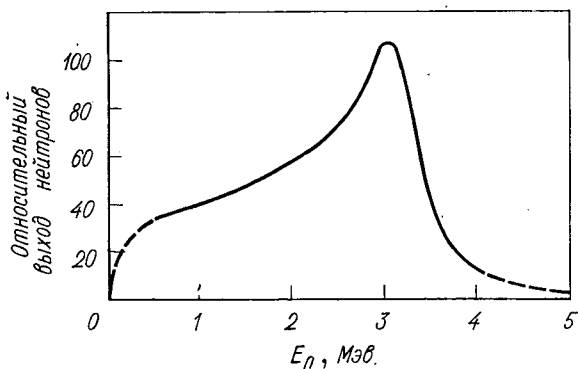


Рис. 41. Энергетический спектр нейтронов Po—В-источника.

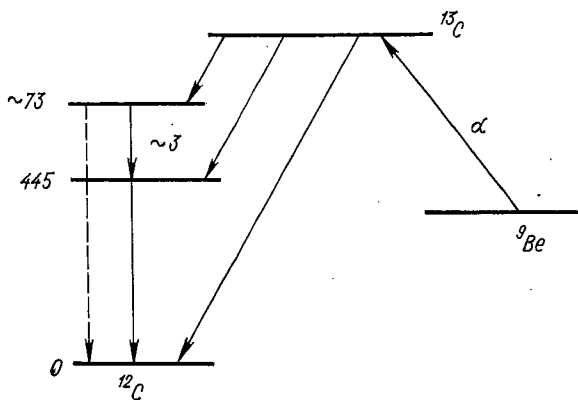


Рис. 42. Энергетическая схема реакции ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$.

Реакция ${}^9\text{Be} (\alpha, n) {}^{12}\text{C}$ — экзотермична. При изучении этой реакции Б. С. Желепов [219] на магнитном парном спектрометре обнаружил γ -линии: 2,7; 4,7; 7,0 Мэв. Другими авторами была обнаружена только одна линия: 4,37 Мэв [220] или 4,5 Мэв [221]. Однако светосила приборов, применявшихся этими авторами, была недостаточной для обнаружения слабых линий с энергией 2,7 и

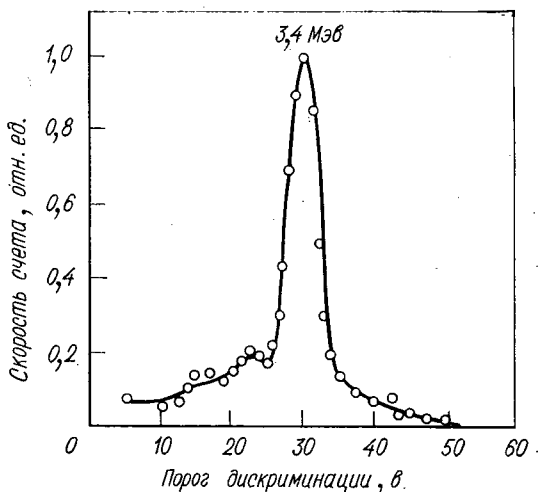


Рис. 43. Энергетический спектр γ -излучения $\text{Po}-\text{Be}$ -источника.

7,0 Мэв. В работе [218] было установлено наличие двух линий — основной с энергией γ -излучения 4,4 Мэв и слабой (менее 1% интенсивности основной) с энергией 7,2 Мэв.

На рис. 42 приведена энергетическая схема реакции ${}^9\text{Be} (\alpha, n) {}^{12}\text{C}$, а на рис. 42 — энергетический γ -спектр, полученный на однокристалльном спектрометре [218]. Из энергетической схемы следует, что из первого возбужденного состояния ядро переходит в основное состояние, испуская γ -квант с энергией 4,45 Мэв. Вероятность испускания единичного кванта с энергией 7,3 Мэв очень мала.

Для сравнения на рис. 44 приведен спектр γ -излучения ${}^{210}\text{Po}$, снятый на однокристалльном спектрометре с кристаллами $\text{CsI}(\text{Tl})$. Максимальный пик соответствует энергии 0,8 Мэв с интенсивностью $1,12 \cdot 10^{-5}$ γ -кванта

на распад. Пик в области энергии 0,52 Мэв обусловлен комптоновским рассеянием, а слабый пик около 0,085 Мэв соответствует рентгеновскому излучению свинца, обратному рассеянию с подложки, и, возможно, слабой интенсивности мягкой компоненты ^{210}Po . По данным

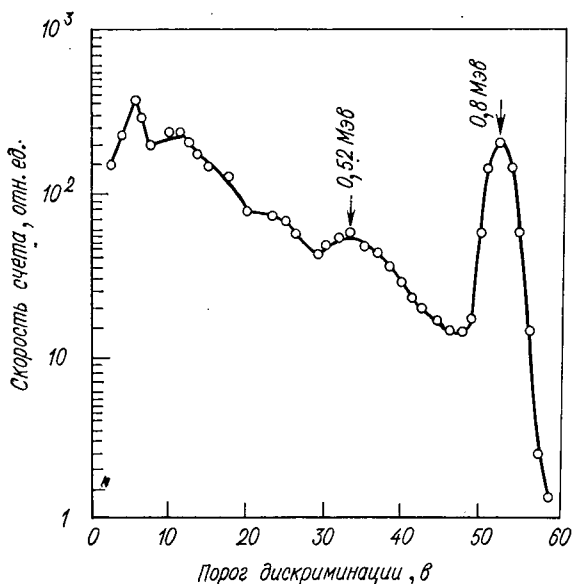


Рис. 44. Энергетический спектр γ -излучения ^{210}Po .

работ [220, 221], выход этой линии не превышает 3×10^{-6} γ -кванта на α -распад. В более ранних работах наблюдались те же линии [222].

Основная реакция при взаимодействии α -частиц полония с бором идет на изотопе ^{11}B : $^{11}\text{B}(\alpha, n)^{14}\text{N}$ ($Q = +0,28$ Мэв), а также на изотопе ^{10}B : $^{10}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$ ($Q = +1,18$ Мэв). На смеси полония с изотопами лития возможна следующая реакция: $^7\text{Li}(\alpha, n)^{10}\text{B}$ ($Q = +2,8$ Мэв).

Получение нейтронов на смеси $\text{Po}-\text{Mg}$ идет по реакциям: $^{25}\text{Mg}(\alpha, n)^{28}\text{Si}$ ($Q = +2,7$ Мэв), $^{26}\text{Mg}(\alpha, n)^{29}\text{Si}$ ($Q = +0,05$ Мэв). Реакция $^{24}\text{Mg}(\alpha, n)^{27}\text{Si}$ имеет $Q = -7,3$ Мэв и с α -частицами ^{210}Po невозможна.

Источники на смеси $\text{Po}-\text{F}$ имеют реакцию взаимодействия с α -частицами $^{19}\text{F}(\alpha, n)^{22}\text{Na}$ ($Q = -1,9$ Мэв) и

на смеси Po—Na-реакцию $^{23}\text{Na}(\alpha, n)^{26}\text{Al}$ ($Q = -3,8 \text{ Мэв}$).

Характеристика γ -излучения некоторых источников нейтронов на легких атомах приведена в табл. 89 [218].

Таблица 89

γ -Излучение (α, n) -реакции на легких атомах

Источник	$E_\gamma, \text{ Мэв}$	Реакция
PoLi	$0,39 \pm 0,02$	$^7\text{Li}(\alpha, n)^{10}\text{B}$
PoMg	$4,22 \pm 0,6$	$^{25}\text{Mg}(\alpha, n)^{28}\text{Si}$
PoF	$0,62 \pm 0,05$	$^{19}\text{F}(\alpha, n)^{22}\text{Na}$
PoB	$2,3 \pm 0,05$	$^{10}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$
		$^{11}\text{B}(\alpha, n)^{14}\text{N}$
PoNa	$0,45 \pm 0,04$	$^{23}\text{Na}(\alpha, n)^{26}\text{Al}$

Нейтронный выход источников зависит от способа их изготовления. В первую очередь большое значение имеет полнота использования энергии α -частицы при прохождении ее через вещество источника. Так, по данным различных авторов, для реакции $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$ получены значения $2,16 \cdot 10^6$ [223], $2,85 \cdot 10^6$ и $2,7 \cdot 10^6$ [224] нейтрон/сек на 1 кюри ^{210}Po .

При изготовлении Ra—Be-нейтронных источников принимают весовое соотношение Ra:Be не менее 1:10. Тщательность смешения достигается соосаждением двойной соли или упариванием раствора после внесения в него мелкодисперсного порошка бериллия с последующим перемешиванием и прессованием в капсулу. Интенсивность источника в зависимости от весового состава приблизительно может быть вычислена по формуле

$$A = 1,7 \cdot 10^7 \frac{M_{\text{Be}}}{M_{\text{Be}} + M_{\text{RaBr}_2}} \text{ нейтрон/ (сек} \cdot \text{гRa)}.$$

При изготовлении источников с короткоживущими изотопами такое соотношение неприемлемо, и соотношение бериллия к изотопу принимается из учета возможной полноты поглощения α -излучения. Например, имеется указание [217], что для Rn—Be-источника достаточно всего 100 мг Be.

Однако простое перемешивание твердых фракций двух веществ в мелкодисперсном состоянии, когда одно из них является сильно радиоактивным, осуществить очень трудно и небезопасно. Поэтому, так же как и при

изготовлении Ra—Be-источников, когда применяется осаждение в виде химических соединений, например RaBeF_4 , для изготовления источников на полонии применяются методы соосаждения, а также адсорбция и электролитическое выделение его непосредственно на поверхность металлического бериллия. При электролитическом выделении полония на металлической пластинке бериллия поверхность с осажденным на ней слоем полония закрывается другой, не содержащей полоний пластинкой бериллия. Полученный таким способом источник герметически запрессовывается.

Лучшее распределение полония достигается при внесении порошка металлического бериллия (44—62 мкм) в раствор полония в 1,5—3 н. HNO_3 и перемешивании раствора с порошком до тех пор, пока полоний не выделится на бериллии. Бериллиевый порошок отделяют от раствора, смешивают с абсолютным этиловым эфиром и помещают в металлическую капсулу, которую герметизируют.

Полоний-борные нейтронные источники получают при испарении растворов солей полония на порошкообразном металлическом боре. Есть указания [21] на то, что метод конденсации на боре не дает хороших результатов.

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

Полониевые источники на основе щелочных металлов (Po—Na, Po—Li) можно изготавливать при совместном нагреве этих компонентов в бомбе [21].

В разделе 10 при описании методики получения полонидов указывалось, что взаимодействие металла с полонием осуществляется при подводе полония к металлу в виде пара. Скорость реакции в зависимости от способа подготовки металла может быть довольно высокая, и при этом обеспечивается полное взаимодействие полония с металлами. Используя способ получения полонидов металла, можно достичь наибольших выходов нейтронов.

В настоящее время, в связи с тем что имеется возможность получать полоний в больших количествах при облучении висмута нейтронами, изготовление нейтрон-

ных источников с различным спектром нейтронов и любой интенсивности не представляет никаких затруднений.

Применение полония для изготовления нейтронных источников и широкое использование их для решения различных технических задач небезопасно в силу его большой летучести, саморазогревания и накопления гелия (вследствие α -распада). При разгерметизации капсул возможно улетучивание паров полония. Для предохранения от возникновения опасности загрязнения окружающей среды и заражения воздуха применяют упаковку источников в защитные герметичные оболочки, рассчитанные на определенное внутреннее давление. Контроль за герметичностью упаковки осуществляется по появлению активности на поверхности или по утечке гелия.

Нейтронные источники, изготовленные на полонии или других α -излучающих изотопах и не имеющие γ -фона, легко транспортируются и являются малогабаритными.

Кроме широкого использования нейтронных источников в активационном анализе, описанном в ряде специальных работ, источники на ^{210}Po применяются также в физических исследованиях, к числу которых можно отнести наиболее крупные: изучение ядерных реакций при синтезировании новых радиоактивных изотопов [225—228]; изучение прохождения γ -излучения Po—Be -источника с $E_{\text{макс}} = 4,43 \text{ Мэв}$ в цилиндрическом канале графита [229]; имитация спектра нейтронов деления, для чего используются различные составы: PoBe , NaBF_4 (фторборат натрия) и $2\text{NaF} \cdot \text{BeF}_2$ (фторбериллат натрия) [217].

12. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛОНИЯ

В разделе 7 были рассмотрены различные методы, которые применяются при изучении состояния полония, присутствующего в растворах в крайне слабых концентрациях. Многие из этих методов являются и методами выделения полония, так как практически во всех случаях, даже когда мы говорим о выделении макроколичеств полония, будут иметь место очень разбавленные концентрации.

Так, в растворах чистого радия с концентрацией около 1 г/л весовое соотношение продуктов его распада

в равновесном состоянии составляет: $Ra - 1$, $RaD - 1,28 \cdot 10^{-2}$, $RaE - 7,9 \cdot 10^{-6}$, $Po - 2,24 \cdot 10^{-4}$. В растворах RaD весовое соотношение $Po : RaD$, близкое к равновесному состоянию, достигает не более $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$. RaD , выделенный из рудных материалов, сильно разбавлен природным свинцом, и весовое отношение $Po : Pb$ снижено на несколько порядков по отношению к равновесному. При извлечении полония из рудных материалов его концентрация в свинце зависит от содержания урана в минералах.

В растворах облученного висмута, в котором содержание полония может составлять $75-100 \text{ г/т Bi}$ [203], отношение $Po : Bi$ достигает 10^{-4} , и концентрация ^{210}Po в растворах с содержанием висмута 300 г/л достигает $3 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$.

Для извлечения полония из растворов, содержащих висмут и свинец, применяются различные методы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение. В этом случае выделение полония из растворов, содержащих висмут и свинец, можно осуществить из различных сред: уксуснокислых, трихлоруксуснокислых, азотнокислых и растворов HF . В качестве электродов рекомендуется применять золотые пластинки [95]. Поверхности других металлов менее эффективны, так как они, по-видимому, окисляются под воздействием продуктов радиолиза растворов или в результате прямого действия α -излучения.

Полоний и висмут (RaE) можно разделить практически полностью при малых плотностях тока ($\sim 4 \text{ мка/см}^2$), так как выделение висмута происходит при более высокой плотности тока. Этот способ разделения полония и висмута применяется для уксуснокислых и трихлоруксуснокислых растворов. Полоний осаждается на катоде. Отделить полоний от висмута и свинца из азотнокислых растворов произвести труднее. В этом случае полоний выделяется как на катоде, так и на аноде [68, 147]. Из 1 н. раствора HF полоний выделяется на электродах в виде осадков с большой плотностью [126].

При электрохимическом выделении полония из больших объемов растворов осаждение идет очень медленно. С целью ускорить процесс осаждения и выровнять концентрацию полония применяют перемешивание. Иногда

перемешивание осуществляется вращением электродов или специальными мешалками; но часто с целью перемешивания применяют барботирование инертными газами; при этом достигаются хорошие результаты по скорости осаждения, но процесс становится небезопасным в радиационном отношении, так как барботирование сопровождается образованием радиоактивных аэрозолей. Поэтому метод электрохимического выделения полония применяется в основном при малых объемах растворов (он обеспечивает высокое извлечение).

Эрбахер описал методику выделения полония из RaD [230]. Хлористый RaD (свинец) растворяют в 0,1 н. HCl и раствор помещают в закрытый сосуд; через раствор, в котором находится вращающаяся платиновая пластинка, пропускают ток водорода. Водород активируется на платиновом электроде, при этом становится возможным полное электрохимическое отделение более благородных радиоактивных элементов (Po и RaE) от имеющегося в растворе RaD, который адсорбируется только в очень незначительных количествах. Полученный на платине осадок обрабатывают затем HNO₃. Полоний и RaE переходят в раствор и могут быть отделены друг от друга электрохимическим путем.

В работе И. и Ф. Жолио-Кюри [157] описан электрохимический метод, примененный ими при изготовлении источников полония высокой удельной активности. Из раствора 0,5 н. HNO₃ и 0,1 н. HCl, полученного при растворении осадка со старых радоновых ампул, полоний осаждали, погружая в раствор серебряную или никелевую, идеально отполированную пластинку и вращали ее со скоростью 150 об/мин. При получении удельной активности не менее 1000 э. е. (0,75 мкюри) на 1 мм² они достигали выхода 80—90%.

Метод электрохимического выделения — наиболее эффективный для получения на подложках металлов плотных осадков. Например, при электрохимическом выделении из 1 н. раствора HF получены осадки с плотностью 30 кюри/см² [169]. Из 1 н. раствора HNO₃ с концентрацией ²¹⁰Po ~ 50 мкюри/мл получены осадки с плотностью 0,5 кюри/см², а из 1,5 н. азотнокислых растворов полоний выделен на золоте и платине плотностью 8 кюри/см². Из азотнокислых растворов совместно с полонием происходит выделение присутствующих примесей (Ag, Hg и др.).

Самопроизвольное осаждение. При самопроизвольном осаждении полония (без наложения потенциала на электроды) на поверхности металлов менее благородных, чем полоний, получают высокие выходы и легко воспроизводимые результаты выделения. Для осаждения полония чаще всего используются медь, висмут, платина, палладий и никель. Присутствие больших количеств висмута не препятствует осаждению. Самопроизвольное осаждение полония на металлических поверхностях осуществляется прямым контактированием поверхности металла (фольги или стружки) с раствором. Для увеличения контакта и скорости выделения полония, так же как и при электролизе, применяется барботирование растворов инертным газом или встряхивание.

Кинетика самопроизвольного осаждения микроколичеств полония на металлах изучалась довольно тщательно, и, по данным Таммана и Вильсона [107], скорость выделения полония из 0,7 н. раствора HNO_3 можно выразить соотношением

$$dx/dt = K(a-x)S/V,$$

где a — начальное количество полония в растворе; S — поверхность металла; V — объем раствора; $K = D/\delta$ (D — коэффициент диффузии ионов полония, δ — толщина диффузионного слоя на фольге). Значение K различно для каждого металла.

Ускорение процесса самопроизвольного осаждения микроколичеств полония, как замечено в работе [231], наступает при нагревании раствора до 70—80 °С. При выделении макроколичеств полония дополнительного подогревания раствора не требуется, так как температура раствора при высокой концентрации полония повышается за счет саморазогревания, особенно в зоне поверхности осаждения. Влияние подогрева раствора на скорость осаждения можно объяснить ускорением удаления озона и кислорода, образующихся при α -радиолизе молекул воды.

Осаждение полония на серебре. При самопроизвольном осаждении полония на серебре последнее применяют в виде фольги, стружки или в виде покрытия стеклянной ваты [169].

Осаждение на серебре в большинстве случаев производится из солянокислых растворов или из смеси HNO_3 и HCl . И. и Ф. Жолио-Кюри [157] использовали раствор 0,5 н. HNO_3 и 0,1 н. HCl . Различные приемы выделения

полония в зависимости от его концентрации в растворе и состава раствора описаны во многих работах [232—234]. Существенным указанием во всех работах является влияние присутствующих примесей (Au, Hg, Pt, Te, ионов Fe^{3+} и др.) на скорость и полноту выделения полония. В некоторых случаях необходимо предварительное удаление их. Например, по данным Гайсинского [234], удаление Au, Hg, Pt, Te производится тидразином в 20%-ном растворе HCl или CH_3COOH ; отделение от теллура [235] лучше происходит из 4,1—4,3 н. солянокислых растворов. Ионы Fe^{3+} восстанавливаются аскорбиновой кислотой или сернистым газом [113]. Возможно также связывание в комплексные ионы фтора [198].

Выделение макроколичеств полония на серебре возможно из растворов разбавленной HNO_3 . Присутствующая в растворе H_2O_2 радиогенного происхождения приводит к восстановлению Po(IV) до Po(II).

Применение для осаждения полония металлического серебра ограничивается тем, что при значительной концентрации полония на металле происходит быстрое окисление серебра, и процесс осаждения замедляется.

Осаждение полония на меди. Самопроизвольное осаждение полония на меди начали использовать очень давно для выделения полония из старых препаратов радия. Первоначально этот способ применяли для очистки радия от полония при приготовлении из радия чистых α -эталонов [2, 230, 236—239].

Полоний выделяется на меди [239] при пропускании раствора через колонку, заполненную слоем медного порошка. При таком способе контактирования раствора с металлической поверхностью всегда обеспечивается высокое извлечение. Время контакта устанавливается опытным путем, в зависимости от условий. Рекомендуется применять порошок меди с размером частиц 75—105 мкм, предварительно промытый разбавленным (1 : 5) раствором HCl, а затем водой, этиловым спиртом и эфиром. На медном порошке происходит незначительное выделение висмута (RaE), однако это количество осажденного висмута может быть удалено промыванием медного порошка слабым раствором HCl. На меди одновременно с полонием выделяются ртуть и серебро, которые лучше удалить из раствора предварительно.

Осаждение полония на платине. Самопроизвольное осаждение полония на платине происходит толь-

ко в восстановительной среде. Выделение на платине осуществлялось в ранних работах Эрбахера [230, 231] и в более поздних работах Канна. Процесс спонтанного осаждения в отсутствие восстановителей идет неравномерно, вероятно в связи с присутствием на платине водорода, выделяющегося при α -радиолизе воды.

Осаждение полония на никеле. Выделение полония на никеле применяется в основном для отделения его от RaD. Оно осуществляется из слабокислых растворов различных кислот, но наилучшие результаты получаются при использовании солянокислых растворов в пределах концентрации 0,1—1 н. [230, 239].

Осаждение полония на никеле происходит быстрее и полнее, чем на серебре, но одновременно с полонием осаждаются значительные количества RaE (Bi). Полнота отделения от RaE достигается растворением никеля в HCl с переосаждением полония на серебре.

Осаждение полония на висмуте. Микроколичества полония выделялись совместно с висмутом при изучении свойств полония и получении препаратов осаждением из солянокислых и сернокислых растворов [240].

В работе [241] выделение полония на висмуте применялось для отделения его от больших количеств облученного висмута. По данным этой работы, растворение облученного висмута производили в смеси HCl и HNO₃ и после удаления избытка ионов нитрата полоний выделяли из раствора на металлическом висмутовом порошке, взятом в количестве нескольких граммов. Процесс выделения повторяли несколько раз, каждый раз растворяя висмут с осажденным на нем полонием и снова переосаждая полоний, постепенно уменьшая количество висмутового порошка. Последней операцией концентрирования служило выделение металлического полония хлоридом олова.

Полученный металлический полоний растворяли в HNO₃ и проводили его электрохимическое осаждение на платине, достигая при этом высокой чистоты и плотности осадка.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛОНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Метод экстрагирования применяется для изучения состояния полония в растворах. Этот же метод может быть применен и для извлечения полония из растворов, содержащих облученный висмут.

Наиболее распространенным экстрагентом является трибутилфосфат (ТБФ), который широко используется для извлечения плутония из растворов облученного урана.

Чистый ТБФ для экстрагирования не применяют, так как его плотность близка к плотности воды и разделение двух жидких фаз осуществить очень трудно. Поэто-

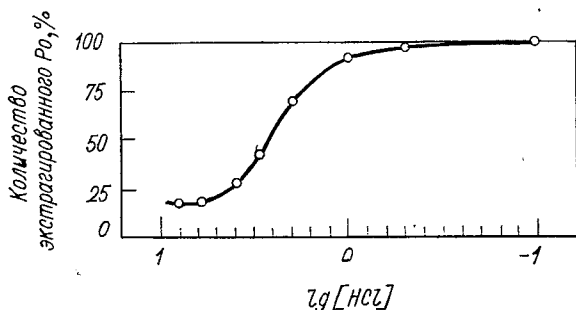


Рис. 45. Извлечение полония в зависимости от концентрации HCl при экстрагировании раствором дити-зона в хлороформе.

му к раствору ТБФ добавляют растворитель, не смешивающийся с водой и обладающий более низкой плотностью, чем вода. По данным работы [242], при экстрагировании полония из раствора 6 н. HCl 20%-ным раствором ТБФ в дибутиловом эфире получен коэффициент разделения в пользу органической фазы, равный ~ 110 . Полоний, перешедший в экстрагент, извлекается промывкой концентрированной HNO_3 . Известна также экстракция полония из растворов серной кислоты и серноокислых растворов.

Дибутиловый эфир, применяемый в качестве разбавителя, неустойчив под действием α -излучения полония, он легко окисляется. В качестве экстрагента при удалении полония из растворов RaD применяется раствор дити-зона в хлороформе ($pH=0,2 \div 5$) [243—245]. Однако при экстрагировании «весовых» количеств полония воспроизводимые результаты не получаются.

Полоний можно отделить от висмута экстрагированием раствором теноилтрифторацетона в бензоле из водных растворов с $pH=2$. Висмут выделяется при $pH=1 \div 3$, свинец при $pH=3 \div 5$ [106, 246].

Почти полное извлечение миллиграммовых количеств полония из солянокислого раствора достигается при обработке раствора ацетилацетоном и гексаном. При этом образуется ста-

бильное соединение с экстрагентом, но полоний из раствора этих кетонов извлекается с трудом.

На рис. 45 [247] показана зависимость степени извлечения полония от концентрации HCl при экстрагировании раствором дитизона в хлороформе, а на рис. 46 [247] — зависимость коэффициента распределения полония между органической и водной фазами из солянокислых растворов при экстракции ТБФ.

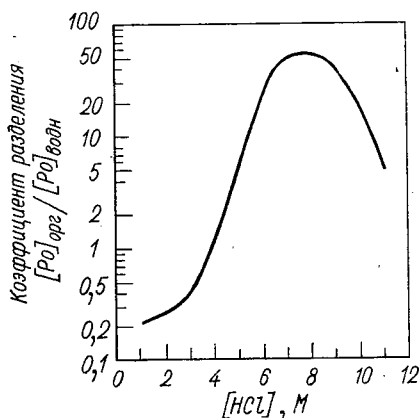


Рис. 46. Зависимость коэффициента распределения полония между органической и водной фазами от концентрации HCl.

При экстрагировании органическими растворами полоний образует нерастворимые и малолетучие соединения. При переработке облученного висмута с извлечением полония экстрагентами эта операция применяется не для первичного извлечения его из растворов, а на стадии переработки обогащенного полупродукта, когда требуется отделение полония от носителей [242, 249].

ИОННЫЙ ОБМЕН И ХРОМАТОГРАФИЯ

Применение ионного обмена для выделения полония из растворов в ранних работах не описано. Этот метод стал известен в последние годы, когда его начали применять широко в радиохимии для выделения микроколичеств изотопов и при хроматографическом разделении их. Первые работы относятся к 1946—1951 гг. В основном это работы по отделению полония от RaE и RaD [249].

В ионообменных процессах применяются ионообменные смолы: дауэкс 50, дауэкс IX-4, IR-1 и др.

СООСАЖДЕНИЕ

Методы химического соосаждения, применяемые для аналитического исследования, мало применимы для выделения полония в миллиграммовых или граммовых количествах. Практическое значение приобрел лишь метод осаждения полония в виде сульфида из разбавленных растворов HCl , примененный впервые М. Кюри при выделении его из урановых руд, обеспечивающий отделение полония от большого числа элементов (As , Sb , Sn , Te и др.). Этот метод является методом предварительного концентрирования и подготовки к последующему разделению методом электрохимии, спонтанного осаждения или возгонкой.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛОНИЯ ВОЗГОНКОЙ

Впервые получение полония в чистом виде возгонкой было осуществлено М. Кюри. Она выделяла полоний из смеси сульфидов висмута и полония в вакууме при 700°C . Этот же метод применим для отделения полония от сульфида свинца (^{206}Pb).

Процесс возгонки полония изучен достаточно полно в условиях вакуума и на воздухе. Установлено, что полоний более летуч, чем свинец и висмут. Летучесть металлического полония (давление пара полония) изучена в интервале температур $340\text{--}780^\circ\text{C}$ [160].

Возгонка полония на воздухе сопровождается его окислением [181]. Согласно данным Бегнала [129], продуктом сублимации на воздухе является PoO_2 , возгоняющаяся при 885°C .

Методы возгонки в основном применялись для получения точечных источников. Возгонялся полоний, осажденный на металлах электрохимическим способом. Процесс возгонки в вакууме или в воздухе завершался конденсацией возгона на холодных поверхностях фольги или проволоки. Для конденсации возгона на поверхности металла имеет значение температура и состояние поверхности конденсации [238—240]. Металл, применяемый для конденсации, имеет существенное значение, так как в некоторых случаях происходят растворение полония в металле, диффузия в глубинные слои, взаимодействие в поверхностном слое с образованием полонида или даже образование гидридов за счет водорода, растворенного в металле.

Имеющиеся расхождения в данных Боне-Мари [250] и Бегнала [129] по отгонке полония с поверхности металла вполне объяснимы, так как опыты Боне-Мари выполнены были на микроко-

личествах, а опыты Бегнала — на миллиграммовых количествах полония, и поэтому вполне понятной становится роль поверхности в образовании соединения.

Разделение полония и висмута методом дистилляции впервые выполнено на препарате, содержащем Po и RaE(Bi) в индикаторных количествах при соотношении $Po : Bi \approx \approx 1$ [251].

Для выделения миллиграммовых количеств полония из облученного металлического висмута применим метод фракционной возгонки [252]. При извлечении 99,5% Po коэффициент обогащения составляет 150—1000. Увеличение скорости извлечения достигается перемешиванием расплава гелием. Технологический процесс крупномасштабного производства рассматривается ниже.

Для облучения можно использовать окись висмута [253]. Согласно сделанному авторами работ допущению, полоний, образующийся при нейтронном облучении, должен находиться в виде металла. Поскольку ^{240}Po — не прямой продукт (n, γ) -реакции на ^{209}Bi , а накопление его идет в результате β -распада образовавшегося ^{210}Bi , то наиболее вероятным является элементарное состояние

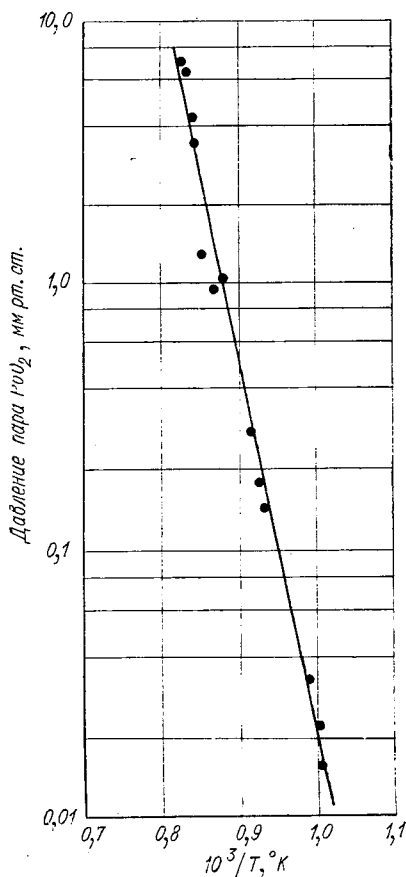


Рис. 47. Летучесть PoO_2 .

полония в виде металла. Авторы рекомендовали метод возгонки, основанный на различной летучести атомарного полония (принимается форма существования полония в виде металла) и окиси висмута. Окись висмута — радиационно устойчивое соединение, обладающее температурой диссоциации выше 780°C .

Возгонка полония из облученной окиси висмута проводилась при температуре до 500°C , и было получено практически полное извлечение полония. Количество возгоняемого висмута при этом не превышало 1%, а следовательно, было достигнуто обогащение ~ 100 . Скорость процесса испарения полония была невысокой и определялась его диффузией к поверхности. Полученные высокие коэффициенты извлечения и обогащения полония подтверждают вероятность существования полония в виде металла.

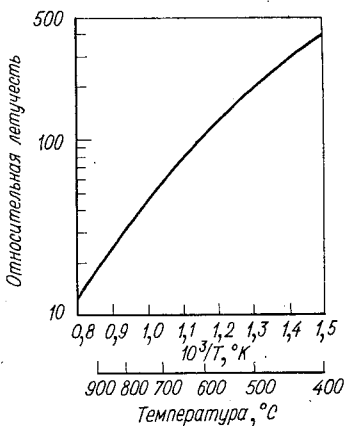


Рис. 48. Относительная летучесть растворов полония в висмуте.

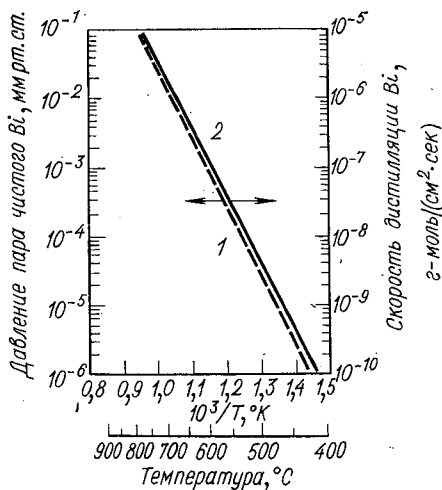


Рис. 49. Давление пара и скорость дистилляции висмута.

Испарение полония из облученной мишени окиси висмута (Bi_2O_3) изучено методом переноса пара в интервале температуры 580—780 °C [253]. Найдено, что кажущееся давление пара (p), которое определяется как наблюдаемое парциальное давление пара полония, деленное на молярную долю полония в Bi_2O_3 , представляется выражением

$$\lg p = \frac{-15,51 \cdot 10^3}{T} \pm 11,83$$

и что эта зависимость соблюдается при содержании полония 10^{-3} — 10^{-5} М, т. е. в интервале концентраций, получаемых при облучении висмута.

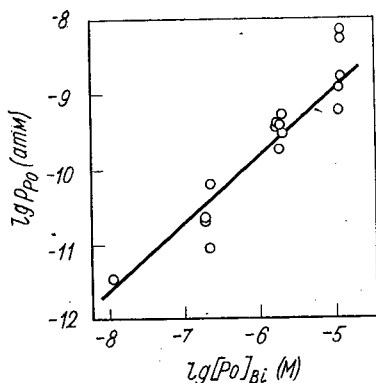


Рис. 50. Логарифмическая зависимость парциального давления пара полония от мольной концентрации полония в висмуте при 1000 °K.

На рис. 47 приведены результаты, характеризующие давление пара PoO_2 . Относительная летучесть полония в висмуте представлена на рис. 48, давление пара висмута и скорость испарения металлического висмута приведены на рис. 49. На рис. 50 дано давление пара полония в растворах висмута при различной концентрации полония.

Полоний, получаемый в недостаточно хорошем вакууме, окисляется. Образование PoO_2 идет на

воздухе при 250 °C, а с учетом тепловыделения в образцах с большим количеством полония процесс окисления может начинаться при более низкой температуре. Окисленный полоний легко может быть переведен в металлическую форму, путем термической диссоциации в вакууме при температуре выше 500 °C [254].

13. ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛОНИЯ

Промышленная потребность в полонии в связи с применением его в качестве топлива в изотопных источниках тепловой и электрической энергии значительно возросла

и во много раз превышает потребность в нем для других научных и технических целей. Например, для создания теплового генератора на 1 кВт необходимо иметь тепловой блок, содержащий 30 000 кюри ^{210}Po на начальный момент его использования. Учитывая короткий период полураспада полония, для обеспечения той же мощности на срок действия три-четыре месяца потребность в полонии возрастает примерно в два раза.

Принимая во внимание распад полония за время переработки облученного висмута и время, необходимое на транспортировку от места облучения к месту переработки облученного материала, требуется ввести поправочный коэффициент, который принимают равным 1, 3.

Прямой выход полония при переработке висмута составляет не более 80%, что также требует введения поправочного коэффициента. Следовательно, для изготовления теплового блока мощностью 1 кВт необходимо, чтобы в сырье содержалось не менее $1 \cdot 10^5$ кюри или ~ 20 г ^{210}Po .

Принимая концентрацию полония при облучении равной 75 мг на 1 кг металлического висмута [203, 255], для извлечения 20 г ^{210}Po требуется переработать около 270 кг Вi. Снижение накопления полония при облучении приводит к соответствующему повышению количества перерабатываемого висмута.

Переработка облученного материала для извлечения короткоживущего изотопа (0,5% ^{210}Po распадается за сутки) требует применения экспрессной технологии, обеспечивающей минимальные потери на радиационный распад.

Производство короткоживущих изотопов, а это относится к любым короткоживущим изотопам, например ^{242}Sm и другим, имеет отличительную особенность, несвойственную стабильным химическим элементам или долгоживущим изотопам (таким, как ^{239}Pu с $T_{1/2}=2,4 \times 10^4$ лет; ^{235}U — $7,1 \cdot 10^8$ лет; ^{90}Sr — 28,4 года): из-за быстрого распада вещества не представляется возможным его накопление. Такой изотоп, как ^{210}Po или его энергетический аналог ^{242}Sm , должен поступать немедленно на использование.

В этом разделе рассматриваются промышленные методы переработки радиоактивного сырья, дающие возможность организовать производство ^{210}Po с переработкой сотен килограммов облученного материала. Про-

мышленного опыта переработки облученных материалов с извлечением изотопов ^{208}Po , ^{209}Po нет. Существующая ускорительная техника для облучения материала тяжелыми частицами еще не может обеспечить накопление большого количества долгоживущих изотопов полония.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Извлечение полония из урановых руд

Полоний из урановых руд был впервые выделен М. и П. Кюри. Подробное описание процесса дано в работах [256, 257] и представлено в технологических схемах на рис. 51, 52. Позднее М. Похон [258] усовершенствовал метод извлечения полония из урановых руд и

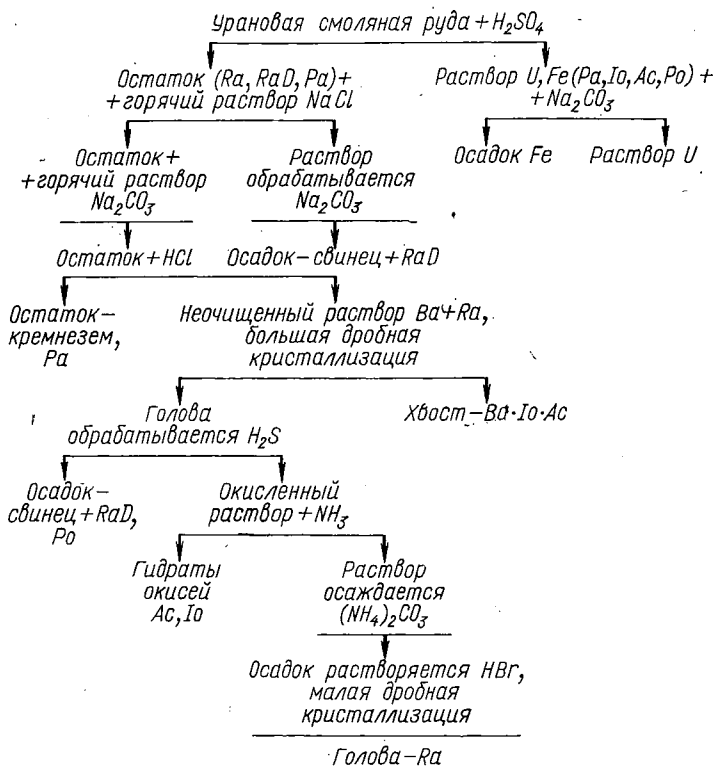


Рис. 51. Схема переработки урановой смоляной руды серной кислотой.

предложил извлекать RaD (Pb) и полоний попутно с выделением других ценных составляющих: U, Ag, Ra. В 1947 г. опубликован процесс извлечения больших количеств полония из свинцовых отходов уранового производства, в которых был сконцентрирован RaD [258, 259].

Технологический процесс извлечения полония состоит из двух стадий переработки.

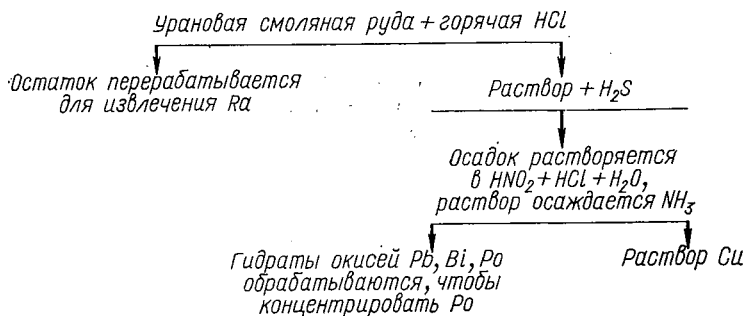


Рис. 52. Схема переработки урановой смоляной руды соляной кислотой.

Первая стадия процесса. Урановую смоляную руду прокаливают в токе воздуха при 600 °С. Прокаленный материал сначала обрабатывают раствором NaCl, чтобы перевести серебро в AgCl, а затем выщелачивают серной кислотой (1:4) в течение 6 ч. После отделения шлака в растворе находятся уран, радий, полоний, частично свинец, возможно серебро и некоторые другие элементы. К раствору добавляют BaCl₂, HCl и NaNO₃. При этом выпадает осадок BaSO₄ совместно с сульфатами радия, свинца, основной массой полония, хлоридом серебра и кремневой кислотой, а в растворе остается уран.

Из осадка тиосульфатом извлекают серебро. Остальную часть осадка, содержащую барий, радий, свинец, кремневую кислоту и полоний, нагревают с NaOH, при этом в раствор переходят свинец в виде плюмбита натрия, полоний, вероятно в виде полоната или полонита, и кремневая кислота в виде силиката натрия. Радий и барий остаются в виде нерастворимых гидроксидов и поступают на дальнейшую очистку. Через щелочной раствор пропускают хлор. При этом выпадают свинец, содержащий RaD, полоний и кремневая кислота. Осадок рас-

творяют азотной кислотой в присутствии H_2O_2 . Большая часть полония остается с нерастворившейся кремневой кислотой, а меньшая переходит в раствор солей свинца.

Из этого раствора полоний выделяют на носителе — хлориде висмута — прибавлением $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и NH_4Cl ; при дальнейшей переработке полоний может быть выделен в чистом виде.

Из осадка кремневой кислоты, который остается при растворении PbO_2 (по методу Похона), полоний выделяют сравнительно легко. Осадок несколько раз обрабатывают 3 н. раствором HCl ; кремневая кислота, образующая коллоидный раствор, коагулируется при добавлении желатина, раствор отфильтровывают. Полоний остается в растворе. Чтобы разрушить еще сохранившуюся HNO_3 , к раствору осторожно добавляют формальдегид до исчезновения бурых паров окислов азота. При добавлении мелкого порошка висмута, находящегося в растворе Fe^{3+} , восстанавливается до Fe^{2+} .

Полоний осаждают из раствора, свободного от Fe^{3+} добавлением металлического висмута в атмосфере CO_2 , причем одновременно осаждаются Ag , Au , Hg , Te , Se и другие элементы. Осадок растворяют в царской водке, освобождая от HNO_3 при помощи формальдегида, а селен и теллур осаждают пропусканием SO_2 . Операцию повторяют с постепенным уменьшением количества добавляемого висмута. При этом происходит отделение серебра и оставшегося теллура. Осадок вновь растворяют в царской водке, HNO_3 удаляют формальдегидом, теллур и полоний осаждают совместно с благородными металлами добавлением раствора PbCl_2 . Полученный осадок, содержащий полоний, растворяют в царской водке, упаривают досуха, и остаток обрабатывают концентрированным раствором аммиака (содержащего примерно 10 г NH_4Cl на 300 мл). При этом полоний и теллур переходят в раствор, вероятно в виде полонита и теллурита. При добавлении H_2O_2 осаждают двуокись теллура, которая захватывает полоний практически полностью. Осадок растворяют в 6 н. HCl , и теллур осаждают добавлением гидразин-гидрата. В таких условиях могут остаться следы примесей (Cu , Sn , Mg , Si , Bi), от которых полоний может быть очищен осаждением его электрохимически на платиновом катоде или методом спонтанного осаждения.

Вторая стадия процесса. На этой стадии получают полоний из свинца, содержащего RaD, методом «дояния» * или извлекают полоний из растворов, полученных на первой стадии переработки урановых руд.

В 1942 г. химической компанией «Монсанто» в Дейтоне (шт. Огайо) переработано большое количество радиоактивного свинца с выделением из него полония по методу, разработанному Диллоном [259]. Было переработано 37 т PbO_2 из отходов радиевого производства. Свинец, переведенный в раствор (107 646 л), содержал 67 кюри ^{210}Pb (0,88 г), из которых за месяц накапливалось 10 кюри (2,5 мг) ^{210}Po . В результате длительной переработки (XI 1943—V 1945 гг.) было получено 40 кюри (8 мг) чистого ^{210}Po [258, 259].

Из описания технологического процесса выделения полония при переработке урановых руд видно, что процесс очень длительный и трудоемкий. Этот способ переработки дает возможность получать полоний и RaD из природного сырья, но в очень ограниченных количествах.

Извлечение полония из облученного висмута

Наиболее эффективным способом получения ^{210}Po в настоящее время является облучение природного висмута по реакции $^{209}\text{Bi}(n, \gamma) ^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}\text{Po}$.

В качестве материала для облучения используют висмут высокой чистоты, содержание примесей в котором строго ограничивается. Это ограничение касается химических элементов, близких по свойствам к полонию (Se, Te), обладающих высокой летучестью (Hg, As, Sb) и имеющих высокие сечения захвата нейтронов и активации. Для примера можно привести состав висмута, использованный для облучения, %: As, Sc, Te, Sb, Ag < 10^{-5} , Fe < 10^{-3} , Pb < 10^{-1} [21].

Для облучения применяют висмут в виде металла или окиси. Форма мишеней различна и определяется условиями облучения. В большинстве случаев это стержни или блоки, которые очехлованы в алюминиевые оболочки. После облучения их в специальных контейнерах транспортируют к месту переработки.

* Термин «дояние» нашел употребление при описании процессов получения дочерних элементов от материнского вещества после накопления их в состоянии, близком к равновесному.

Первая технологическая операция — удаление алюминиевой оболочки растворением в растворах NaOH или NaNO_3 . Растворы алюмината натрия являются отходами производства и поступают на сброс или захоронение в зависимости от их активности.

Кроме химического способа удаления оболочки с облученного висмута по аналогии с удалением оболочек с других облученных материалов и тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) могут применяться методы совместного растворения или механического удаления. Такое решение может привести к сокращению количества жидких радиоактивных отходов производства.

Облученный металлический висмут или окись висмута после удаления оболочки направляют на переработку водно-химическим или пирохимическим методом.

Водно-химические методы переработки. Эти методы переработки требуют перевода висмута в раствор, что осуществляется растворением его в кислотах HNO_3 , HCl или их смеси. Концентрация висмута в растворе не должна превышать 300 г/л при кислотности 2—3 н. Снижать кислотность раствора не рекомендуется во избежание сорбции полония из слабокислых растворов и гидролиза висмута.

Концентрация полония в растворах облученного висмута зависит от накопления полония при облучении. При накоплении $\sim 75 \text{ мг/кг Bi}$ концентрация полония составляет около 100 кюри/л. При хранении растворов с такой концентрацией следует применять охлаждение, чтобы устранить перегревание раствора за счет радиогенного тепла, и принимать меры предосторожности, обеспечивающие безопасный сброс продуктов радиолиза в воздушную среду.

Полученные растворы поступают на извлечение одним из описанных ранее методов. Наиболее распространен и легко осуществим метод самопроизвольного (спонтанного) осаждения полония на поверхности медного или висмутового порошка. Выделение полония методом сорбции или экстракции органическими реагентами для промышленной переработки высокорadioактивных растворов применяются реже. Эти методы, и в первую очередь сорбционные, наиболее приемлемы для доизвлечения полония из растворов в целях их обезвреживания.

Применение любого из известных методов выделения из растворов полония, находящегося в малых концентра-

циях [даже при содержании 100 кюри/л (~ 20 мг/л)], дает высокое извлечение, достигающее 98% и более [260]. Однако даже при повторной обработке в растворах все же остается достаточно большое количество полония (10—20 мкюри/л), превышающее допустимые нормы для сброса в открытые водоемы в 10^7 — 10^9 раз. Снижение активности растворов достигается применением различных способов выделения полония уже описанных ранее, которые в последовательном сочетании могут обеспечить необходимую очистку или довести их активность до уровня, допустимого для захоронения. Окончательно активность растворов может быть снижена до нормы за счет радиоактивного распада по известной зависимости $A_t = A_0 e^{-\lambda t}$, где A_t — активность по истечении времени t ; A_0 — начальная активность.

Растворы-отходы, образующиеся после извлечения полония, содержат большое количество висмута (~ 300 г/л раствора), который необходимо извлечь и вернуть в производство для повторного облучения. Методы получения чистого висмута широко известны, однако проведение этих процессов с высокорadioактивным веществом встречает много трудностей, связанных с полной отделением полония.

После извлечения висмута растворы должны подвергаться очистке от полония, как и растворы алюмината натрия, получаемые при растворении алюминиевой оболочки блоков, также являющиеся радиоактивными. Окончательная очистка растворов может быть достигнута по схеме, применяемой для очистки растворов среднего уровня активности [261].

Выделение полония методом спонтанного осаждения. Выделение полония из растворов облученного висмута с концентрацией до 300 г/л обычно производится пропусканием раствора через неподвижный слой металлического порошка меди или висмута в несколько сантиметров при такой скорости, чтобы растворение слоя металла было незначительным. В этом случае на металлическом порошке идет осаждение полония (которое может привести к сильному разогреванию раствора). Одновременно с полонием на порошке концентрируются благородные металлы (Ag и др), присутствующие в висмуте и активированные во время облучения. Кроме общепринятого способа контактирования раствора с неподвижным слоем металла применяется несколь-

ко видоизмененный способ, в котором для увеличения времени контакта используется перемешивание порошка, введенного в раствор, барботированием раствора инертным газом. Необходимо для каждого конкретного случая уточнять количество добавляемого порошка, время и скорость перемешивания, выбирать оптимальные условия, которые обеспечивали бы высокое извлечение полония [260]. Висмутовый (или медный) порошок с осажденным на нем полонием растворяют в HCl и HNO_3 и из полученного обогащенного раствора (с коэффициентом обогащения не менее 10) повторяют операцию извлечения полония, уменьшая при этом количество добавляемого металлического порошка. Операция концентрирования может быть повторена неоднократно. В большинстве случаев она завершается электрохимическим осаждением плотного осадка полония на пластинке из золота или платины.

Выделение полония сорбцией на активированном угле или ионообменных смолах. Этот способ извлечения полония зафиксирован патентом [262] для переработки облученной окиси висмута. Он может быть применен и при переработке металлического висмута.

Согласно патенту, окись висмута растворяют в 1 н. HNO_3 или HCl . Полученный раствор подвергают контактированию с сорбентом при комнатной температуре. Десорбцию полония осуществляют обработкой сорбента HCl . Процесс сорбции и десорбции с целью обогащения осуществляется в две стадии. В качестве сорбента применяют активированный уголь или ионообменные смолы. Окончательное концентрирование полония рекомендуется проводить методом спонтанного осаждения на металлическом серебре.

Однако есть основания предполагать, что применение этого метода может встретить трудности, которые возникнут в связи с радиолизом водных растворов и образованием газовых пробок при пропускании раствора через сорбционные колонки.

Извлечение полония методом экстракции. Извлечение полония органическими экстрагентами производится при взаимодействии двух фаз: раствор — жидкий экстрагент (ТБФ) или раствор — твердый экстрагент (порошок тефлона с адсорбированным на поверхности ТБФ) [264, 263].

При извлечении полония твердым экстрагентом применяют ТБФ, осажденный на поверхности сорбента в количестве 100—150 мг на 1 см³ сорбента. Экстракция производится из 6 н. раствора HCl с концентрацией висмута 100—120 г/л. Сорбент от висмута отмывают соляной кислотой той же концентрации. Полоний при этом в раствор не переходит. Из ТБФ его вымывают разбавленной HF (1—2 н.), из которой он выделяется электрохимически на катоде при плотности тока 100 ма/см². Однако применение этого метода ограничено, так как радиационное воздействие α -излучения может привести к разложению экстрагента.

Получение чистого полония. Полоний, выделенный из растворов методом самопроизвольного или электрохимического осаждения на поверхности металлов, отделяют от подложек (металлоносителей) вакуумной возгонкой при ~ 450 — 500 °C. При этой температуре возгоняется более 80% Po, который концентрируется на холодных поверхностях с нужной плотностью осадка. Остатки полония на металлах подлежат растворению и повторному выделению одним из описанных выше методов.

Пирохимические методы переработки. Все пирохимические методы переработки облученного металлического висмута, включая и дистилляцию, требуют снятия оболочки со стержней и расплавления металла, которое производится при 300—400 °C.

Выделение полония из расплава металлического висмута с добавкой носителей.

1. Извлечение полония из расплава висмута с добавлением в качестве носителя церия заявлено в патенте [266]. Согласно этому способу церий как бы экстрагирует полоний (вероятно, при этом образуется полонид церия). При снижении температуры расплава до температуры, несколько превышающей температуру плавления висмута, церий, находящийся на поверхности расплава, может быть отделен различными методами: механически, фильтрацией через металлический фильтр, центрифугированием. После растворения цериевого концентрата полоний от церия отделяют известными способами.

2. В патенте [256] описан способ выделения чистого полония из облученного висмута с концентрацией полония ~ 75 г/т Вi. Облученный металл расплавляют и к расплаву добавляют 1—2 вес.% соответствующего но-

сителя, например теллура (или Se, Au, Ag, Hg). После охлаждения расплав растворяет в HCl и из электролита, содержащего ~ 300 г Bi в 6 н. HCl производят электрохимическое осаждение висмута. Этим способом получают висмут 99%-ной чистоты и используют его для повторного облучения. В электролите в виде шлама остается нерастворимый осадок носителя, содержащий весь полоний, из которого выделяют полоний любым из известных методов.

3. Отделение полония от облученного висмута производят обработкой висмута гидроокисью натрия при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере [240]. Полоний концентрируется с гидроокисью натрия, которая поступает на дальнейшую переработку.

4. Известен способ извлечения полония из расплава смесью KCl—LiCl [266]. Полоний переходит в расплав солей, из которых затем выделяется испарением в атмосфере аргона при температуре выше 500°C . Полоний испаряется, вероятно, в виде PoCl_4 со 100%-ным извлечением в течение 3 ч.

Пары полония конденсируются на пластинках Cu, Pt, Pd или Ag, размещенных над расплавом при различных температурах: для Pt $\geq 290^\circ\text{C}$, для Pd $\geq 300^\circ\text{C}$, для Ag $\geq 250^\circ\text{C}$.

Извлечение полония из облученного висмута методом дистилляции. Выше уже упоминалось, что для получения больших количеств полония даже при максимально возможном накоплении его при облучении, необходимо создание крупномасштабного производства переработки облученного висмута. Сопоставление всех известных методов переработки с позиций максимальной производительности, малого объема аппаратуры, наибольшей безопасности производства, а также простоты возврата висмута на повторное облучение привело к выбору метода дистилляции полония из расплавленного висмута. Существенное преимущество этого метода перед водно-химическими процессами — отсутствие радиоактивных отходов в виде растворов, которые требуют очистки или специального захоронения. В Маундской лаборатории [203] был изучен дистилляционный процесс и предложена технологическая схема извлечения полония из висмута с высокой степенью разделения. Аппаратура для дистилляции полония из расплавленного металлического висмута описана в работе [268].

Процесс выделения полония дистилляцией и обогащение при конденсации проводятся при температуре $600\text{--}750^\circ\text{C}$ в три стадии. Коэффициент обогащения, получаемый на 1-й стадии ~ 10 , на 2-й ~ 20 . На 3-й стадии применяется фракционная дистилляция, которая обеспечивает получение в концентрате 85% Po. Технологическая схема приведена на рис. 53.

Согласно технологической схеме обогащенный концентрат с первой стадии разделения непрерывным пото-

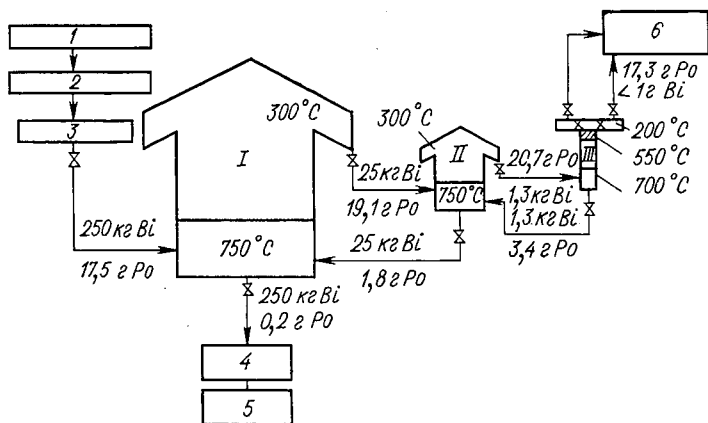


Рис. 53. Технологическая схема переработки висмута методом дистилляции и схема материального баланса:

1 — облученные блоки висмута; 2 — удаление оболочки; 3 — плавление висмута; 4 — очистка висмута после выделения полония; 5 — изготовление блок-мишеней для повторного облучения висмута; 6 — капсулирование чистого полония.

I — аппарат первой стадии извлечения и обогащения; II — аппарат второй стадии извлечения и обогащения; III — аппарат третьей стадии и конечного концентрирования.

ком поступает на вторую стадию. Концентрат второй стадии разделения передается в виде расплава на третью, где в одном аппарате происходят дистилляция и фракционирование.

Остаток висмута от первой дистилляции после извлечения из него полония направляется в дистиллятор для очистки его от примесей, приобретенных в процессе обработки висмута из аппаратуры, которые при повторном облучении могут активироваться. Висмут, очищенный от примесей, используется для повторного облучения.

Свойства ^{209}Bi

Температура плавления— $271,3^{\circ}\text{C}$ Скрытая теплота — $12,5 \text{ кал/г}$
 Температура кипения — 1560°C плавления
 Скрытая теплота — $204,3 \text{ кал/г}$
 испарения

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см^3	Удельная теплоемкость, $\text{кал/}(\text{г} \times ^{\circ}\text{град})$	Теплопроводность, $\text{кал/}(\text{см} \times \text{сек} \cdot ^{\circ}\text{град})$	Вязкость, спз	Поверхностное натяжение, дин/см
271	9,73	0,028	0,019	—	360 ($400-800^{\circ}\text{C}$)
271,3	—	0,0340	—	—	
300	10,03	—	—	1,66	
400	9,91	0,0354	—	—	
450	—	—	0,037	1,26	
600	9,66	0,0376	(400—800 $^{\circ}\text{C}$)	0,996	
800	9,40	0,0397		—	

В табл. 90, 91 и на рис. 48—50 приведены основные физико-химические характеристики висмута и полония, необходимые для расчета процесса извлечения полония методом дистилляции.

Таблица 91

Скорость испарения и средняя длина свободного пробега для висмута

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление пара, $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$	Скорость испарения, $\text{г/}(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$	Средняя длина свободного пробега, см
600	1	$1,5 \cdot 10^{-3}$	9,3
650	5	$6,2 \cdot 10^{-3}$	1,72
700	18	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,54
750	52	$6,8 \cdot 10^{-2}$	0,19
800	140	$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,071

Для идеальных растворов расчетная относительная летучесть равна отношению давления паров чистых компонентов. Она практически определяет степень разделения. В большинстве случаев значение относительной летучести приходится определять экспериментально, так как наличие в расплаве растворенного кислорода или

примесей металлов иногда вносит существенные поправки.

Дистилляцию теоретически можно проводить при давлении, близком к атмосферному. Однако, чтобы получить приемлемые скорости дистилляции и необходимые коэффициенты разделения, процесс проводят в глубоком вакууме. Этот процесс существенно отличается от обычной равновесной дистилляции, которая подчиняется закону Релея.

При испарении в вакууме обмен молекулами между жидкостью и паром незначителен и конденсация пара на поверхности испаряемой жидкости практически не происходит. Скорость испарения в этом случае определяется уравнением Ленгмюра, которое для раствора полония в висмуте может быть представлено в виде изотермического уравнения, определяющего закон разделения полония и висмута из этого раствора в вакууме. Коэффициент обогащения процесса в долях исходных концентраций компонентов выражается следующим образом:

$$y/x = (1 - x)^\alpha / x,$$

где x — доля испаренного висмута; y — доля испаренного полония; α — относительная летучесть, равная $\gamma_{Po} \cdot p_{Po} / p_{Vi}$; γ_{Po} — коэффициент активности полония в разбавленном растворе Po ; p_{Po} — давление пара чистого полония; p_{Vi} — давление пара чистого висмута. Получаемые экспериментальные данные хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по этому уравнению. Показано, что при увеличении концентрации полония в висмуте по крайней мере в 10 000 раз, т. е. с 10^{-10} до 10^{-6} M , относительная летучесть компонентов остается постоянной.

В разбавленных растворах полония в висмуте наблюдаются отклонения от идеальных растворов, что указывает на возможность образования полонидов висмута или полонидов металлов, присутствующих в висмуте в виде примесей.

Относительная летучесть полония над расплавом висмута может быть определена методом Кнудсена в равновесных условиях или методом Ленгмюра в неравновесных условиях. Относительная летучесть полония в неравновесных условиях определяется из выражения

$$\lg \alpha = -4,9828 + 18220 / (t + 2001)$$

и для равновесных условий — из выражения

$$\lg \alpha = -3,0073 + 10350/(t + 1423),$$

где t — температура, °C.

Давление пара полония при 1000 °K над висмутом в зависимости от концентрации полония показано на рис. 50, а давление пара висмута и скорость его испарения — на рис. 49. Производительность процесса извлечения полония при испарении толстого слоя металла ограничивается низким значением массопередачи в расплавленном металле. Поэтому для получения больших коэффициентов обогащения испарение производят из тонкого слоя металла (несколько миллиметров) или применяя для ускорения выравнивания концентрации перемешивание металла, например с помощью пульсирующих механизмов. Такой способ перемешивания эффективен и для очистки образующихся на поверхности испарения шлаков. Перемешивание может быть произведено также за счет конвективных тепловых потоков или барботажа инертным газом. Можно ожидать, что перемешивание расплава существенно повысит скорость отделения полония. Действительно, эксперименты показывают, что таким образом производительность удастся повысить в несколько раз.

Получение чистого полония. При получении больших количеств полония, независимо от методов концентрирования, практически всегда часть его бывает окисленной. Окисление полония идет за счет взаимодействия полония с кислородом, растворенным в металлическом висмуте, в конструкционных материалах, подложках для конденсации или присутствующим в системе при недостаточно хорошем вакууме.

Принципиальная технологическая схема получения чистого полония предложена Кершнером [267]. В качестве метода рекомендуется термическая диссоциация окислов полония при 500—900 °C. Кислород, освобождающийся в процессе диссоциации окислов, сорбируется при 1000 °C танталом. Аппарат для проведения этого процесса состоит из трех, последовательно соединенных вакуумированных камер, в одной из которых размещается окисленный полоний, во второй — танталовый порошок, на котором идет сорбция кислорода, и в третьей камере — чистые пары полония конденсируются в виде металла.

Очистка висмута от полония и примесей

Висмут, в котором при нейтронном облучении образуются большие количества полония, имеет ограничения по содержанию примесей с большим сечением захвата нейтронов (при активации которых в металле появляются β - и γ -активные изотопы) и металлов, обладающих большой летучестью и являющихся химическими аналогами полония. В технических требованиях к чистоте висмута стоят ограничения на Ag, Co, Sb, Se, Te, Fe, Zn, As и др. При переработке облученного висмута за счет коррозионного разрушения материалов в висмуте повышается содержание Fe, Cr, Ni, Co.

При нейтронном облучении ^{209}Bi , обладающего малым сечением захвата нейтронов, выгорание изотопа незначительно и при максимальном накоплении ^{210}Po (75 мг/кг Bi) составляет не более 0,01—0,02%. Поэтому в целях эффективного использования природного сырья для получения ^{210}Po висмут целесообразно возвращать на повторное облучение и накопление полония, удаляя перед этим активированные примеси и примеси металлов, занесенные из аппаратуры. Удаление примесей из висмута необходимо, чтобы по возможности снизить радиационную опасность технологических процессов, связанных с получением висмута в виде соединений и в форме изделий, требуемых для реакторного облучения. Желательно, чтобы процессы, применяемые для удаления примесей, обеспечивали наиболее полный выход висмута. Безопасность обращения с висмутом требует доведения его активности по α -излучению полония до активности, близкой природному урану (10^{-6} — 10^{-7} кюри/г), и по γ -активности — примерно до 100 мр/ч.

В качестве методов более полного выделения полония применяется повторение операции, принятой для его извлечения. Удаление других примесей может быть осуществлено вакуумной дистилляцией, как принято в схеме рис. 53 [203]. При этом все слаболетучие γ -активные примеси остаются в кубовом остатке после дистилляции. Возможен метод электрохимического выделения висмута, как было принято при переработке облученной окиси висмута [256]. Кроме этих методов заслуживают особого внимания (перспективные и наиболее радиационно-безопасные) методы, основанные на процессах зонной плавки и направленной кристаллизации и на их сочетании [12, 269]. Известно, что при этом можно достичь тре-

буемой степени очистки висмута. Однако выход металла получен всего 60%.

Методы обработки металлического висмута с применением расплава солей NaOH , $\text{KCl} - \text{LiCl}$ дают возможность получать глубокую очистку от полония, однако удаление других примесей требует перевода висмута в раствор с последующей экстракцией его органическими растворителями или электролитическим осаждением. Эти методы менее изучены и проверены в лабораторных условиях.

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛОНИЯ

Водно-химические процессы

При переработке облученного висмута его растворением вместе с алюминиевой оболочкой применяются агрессивные химические среды: HCl , NaOH , NaNO_3 , HNO_3 и HF . Радиоактивность этих растворов достигает 100 кюри/л.

Аппаратуру, обеспечивающую безаварийную эксплуатацию, следует изготавливать из материалов, коррозионностойких в указанных средах. Для комплексного оформления химического процесса необходимы запорные вентили, дозирующие устройства, различные датчики дистанционного контроля и т. п.

Особо жесткие требования предъявляются к герметичности и надежности запорных вентилях, предохраняющих помещения от загрязнений растворами и аэрозолями. Наиболее надежная герметизация достигается применением мембранных и электромагнитных вентилях с сильфонами. Подсоединение арматуры к технологическим коммуникациям и аппаратуре производится на разъемных герметичных соединениях. Следует применять аргоно-дуговую сварку с контролем сварных швов гамма- и рентгеноскопией. Запорные вентили часто размещают в защитных камерах-боксах, в которых и производят их замену.

Для извлечения полония методом спонтанного и сорбционного осаждения в большинстве случаев применяют аппараты колонного типа, в которых фильтрующий материал (порошки металлов, сорбенты) насыпают на пористые перегородки из нерастворимого в кислоте

материала. Аппаратура должна быть абсолютно герметична, а контроль и управление процессом осуществляется дистанционно.

В качестве конструкционных материалов применяются стали и сплавы, коррозионноустойчивые в химических средах. Возможно применение титана. В некоторых случаях применяются защитные покрытия материалов, например эпоксидные или на основе фторопласта, который может служить и самостоятельным конструкционным материалом.

Пирохимические процессы

Пирохимические методы извлечения полония из облученного материала проводятся при высокой температуре: расплавление металла 300—400 °С; обработка расплавами солей 400—500 °С; отгонка полония в вакууме 500 °С и выше; дистилляция полония из окиси висмута 500—800 °С; дистилляция полония из расплава металла 600—750 °С; диссоциация окислов полония — выше 500 °С и очистка от кислорода 1 000 °С и выше.

Все технологические процессы сопровождаются частичным или полным испарением полония, поэтому требуется высокая надежность в герметизации аппаратуры, вакуумной плотности и коррозионной стойкости материалов к расплаву металлического висмута, совместимость которого с металлами и сталями очень плохая.

Один из основных компонентов хромоникелевых сталей никель — сравнительно хорошо растворяется в висмуте [270]. Поэтому следует ограничивать применение хромоникелевых сталей, а в случае их применения рабочая температура не должна превышать 500—550 °С [203, 271].

Таблица 92

Растворимость металлов в висмуте

Металл	Температура плавления, °С	Растворимость при 525 °С, ат. %	Металл	Температура плавления, °С	Растворимость при 525 °С, ат. %
W	3480	0	Ru	2500±100	0,027
Re	3180	0	V	1917	0,010
Ta	2996	0	Cr	1875	0,025
Os	2700	0	Fe	1536	0,008
Mo	2610	0			

Тугоплавкие жаропрочные материалы отличаются более высокой стойкостью в висмуте. В табл. 92 приведены нерастворимые или слабо растворимые в висмуте металлы, не образующие с ним интерметаллических соединений [272]. Титан, цирконий и гафний образуют с висмутом интерметаллические соединения и относительно

растворимы. В работе [203] при разработке аппаратуры для дистилляционного процесса в качестве конструкционного материала был использован тантал.

При контакте с расплавленными металлами конструкционные материалы подвержены химической коррозии и растворению. При этом происходят следующие процессы: растворение конструкционного материала расплавленными металлами; термический и изотермический перенос масс; межкристаллитное проникновение жидкого металла в твердый; взаимодействие материала конструкции с примесями в жидком металле [273].

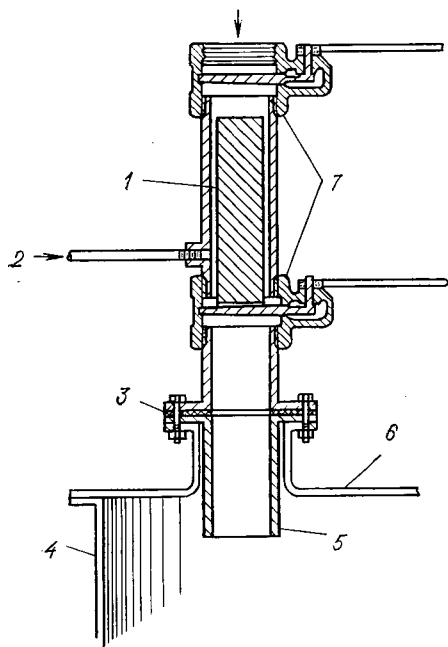


Рис. 54. Загрузочное устройство облученных блоков висмута с двойным затвором:

1 — блок облученного металла; 2 — вход азота; 3 — резиновая прокладка; 4 — стенка реактора плавнения металла; 5 — питающая трубка; 6 — крышка реактора плавнения; 7 — задвижка.

Имеются данные о повышении стойкости конструкционных материалов при введении в расплав ингибиторов — Zr, Ca, Ba, Ni, Ti, Mg. Механизм воздействия присадок до конца не выяснен, но, по-видимому, он связан с адсорбцией присадок на поверхности стали.

Не следует применять в качестве материалов аппаратуры Cu, Mn, Mg, Zn, Pt и Sn, так как они образуют

с висмутом эвтектики, температура плавления которых ниже 300°C . При температурах порядка $1\,000^{\circ}\text{C}$ можно применять кварц. Эксплуатация кварцевой аппаратуры требует особого внимания, так как ее поверхность смачивается висмутом.

При выборе материалов для высокотемпературных процессов с расплавом металлического висмута необходимо учитывать свойство висмута расширяться при охлаждении, что (при несвоевременном дренаже металла) может привести к разрушению аппаратуры.

С целью предохранить расплав металла от окисления весь комплекс аппаратуры, даже для промышленных установок [203], рекомендуется располагать под герметичным колпаком, заполненным инертным газом. Это предохраняет помещение от загрязнения радиоактивными изотопами при аварийных ситуациях.

Для плавления висмута применяют конструкции аппаратов с двойным затвором, позволяющие производить загрузку без потери герметичности (рис. 54). На рис. 55 представлен один из типов плавильников с сетчатыми фильтрами для удаления загрязнений и окислов. Уплотнение затворов и крышек производится металлическими прокладками или прокладками из специальных термостойких сортов резины, не требующих охлаждения.

Перед поступлением расплава на дистилляцию металл проходит фильтрацию. В качестве фильтрующих элементов применяются металлические сетки. Для отделения металла от шлаков и других твердых частиц в качестве фильтров используют пластины из пористой нержавеющей стали, изготовленные методом порошковой

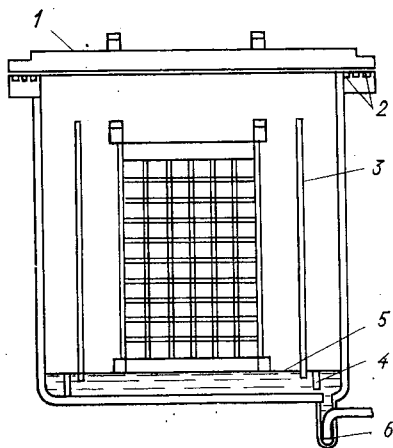
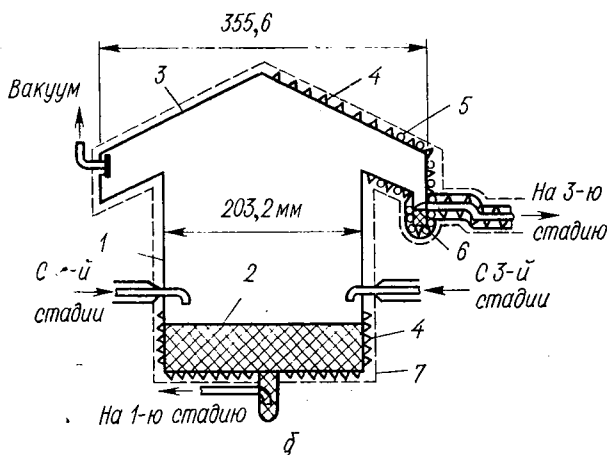
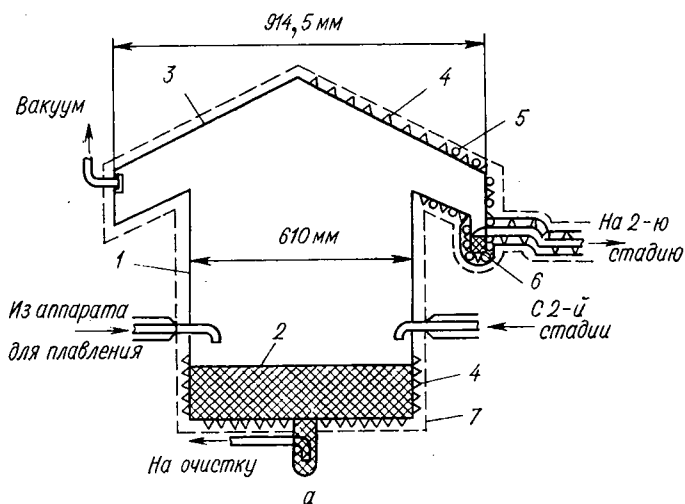


Рис. 55. Аппарат для плавления висмута:

1 — крышка; 2 — прокладки для уплотнения; 3, 4 — верхний и нижний цилиндры переливной ловушки; 5 — уровень висмута; 6 — сифонный клапан.

металлургии. Чтобы увеличить срок службы фильтров, их рекомендуется устанавливать вертикально.

В рассмотренной выше технологической схеме расплавленный висмут поступает в дистилляционную аппаратуру для извлечения полошия, состоящую из трех последовательно включенных аппаратов. Требования к конструкции дистилляторов всех стадий практически одинаковы.



Аппарат первой стадии состоит из испарителя — тигля и приваренного к нему конусообразного конденсатора. К нижней части конденсатора приваривается сборник конденсата. Геометрические размеры определяются скоростями испарения и конденсации. Коническая форма конденсатора препятствует возвращению капель конденсата в испаритель. Стенки тигля, расположенные над расплавом, нагреваются до температуры выше температуры расплава, что исключает конденсацию паров на них и стекание капель со стенок обратно в тигель (рис. 56,а). U-образная форма приемника конденсата должна обеспечить его полный слив в следующий аппарат.

Аппарат второй стадии повторяет конструкцию первого аппарата, но размеры его меньше в соответствии с количеством металла — конденсата, поступающего на переработку (см. рис. 56,б). При конструировании аппарата дистилляции второй стадии необходимо учитывать тепло, выделяющееся за счет радиоактивного распада полония.

Аппарат третьей стадии (см. рис. 56,в) рассчитан на передачу богатых паров полония — конденсата — на хранение в два конденсатора, которые могут работать по-

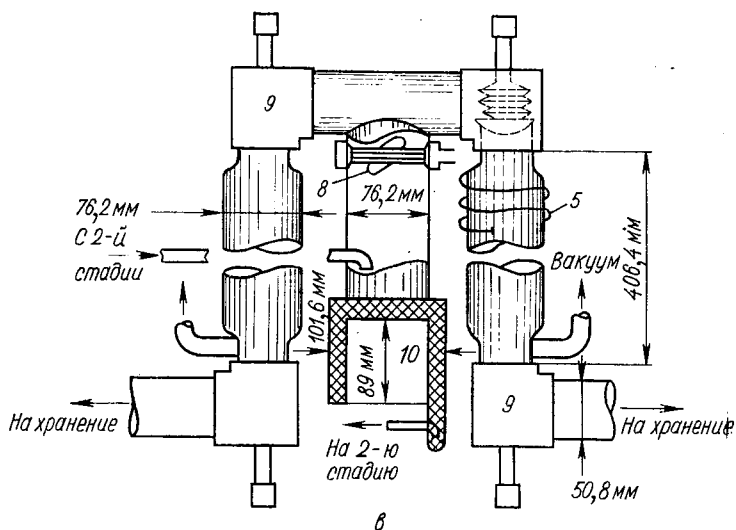


Рис. 56. Аппараты для дистилляции:

а — первой стадии; б — второй стадии; в — третьей стадии; 1 — тигель; 2 — расплав; 3 — конусообразный конденсатор; 4 — нагреватели; 5 — змеевик охлаждения; 6 — сборник конденсата; 7 — теплоизоляция; 8 — тепловые экраны; 9 — перекрывающие клапаны; 10 — кольцевой тигель-испаритель.

следовательно. В одном конденсаторе происходит приемка обогащенного полония, из второго в это же время конденсат передается в приемник для капсулирования.

Аппарат третьей стадии состоит из кольцевого тигля-испарителя, промежуточного экрана-конденсатора и двух конденсаторов. Конденсаторы отделяются от зоны дистилляции и от приемников клапанами. Кольцевая форма тигля и увеличенная поверхность конденсаторов позволяют избежать перегрева конструкции при большом тепловыделении полония. Промежуточный экран-конденсатор увеличивает коэффициент обогащения. Особенностью конструкции аппарата третьей стадии является наличие клапанов, которые не должны практически пропускать пары полония при температуре 600—750 °С. Допустимо применение клапанов, дающих всего лишь 50—100-кратное уменьшение пропускной способности трубопроводов.

Емкость для сбора концентрата полония располагается на линии «на захоронение», должна иметь принудительное охлаждение, снимающее радиогенное тепло. По величине тепловыделения можно измерить количество полония.

Для вакуумного перекрытия системы, передающей металл, широко применяются замораживающие затворы [203]. Они представляют собой U-образные сосуды, заполненные расплавом. Застывший расплав поддерживает с одной стороны давление, а с другой — вакуум; плавясь, он разуплотняет систему. Конструкции подобных затворов весьма разнообразны. Встречаются затворы кольцевого, пластинчатого и других типов.

Регулирование расхода расплава и быстрое перекрытие трубопроводов достигается применением сильфонной аппаратуры, рассчитанной для использования на жидкометаллических контурах [274]. Измерять расход расплава довольно сложно из-за его малой величины и требуемой высокой точности измерения.

Для непрерывного контроля уровня расплава можно применять гамма-уровнемеры, для чего используют изотопы с жестким излучением. Измерение давления и вакуума в системе аналогично измерению этих величин в установках с жидкометаллическими теплоносителями [275].

Трубопроводы контура соединяются сваркой. Сварные швы подвергаются 100%-ному рентгеноскопическо-

му контролю. Проверка качества сварных швов обязательна. Хотя она сложна и трудоемка, но работа по деактивации оборудования в случае утечки висмута через дефекты швов, как правило, еще труднее.

При монтаже установки все агрегаты и трубопроводы отмывают от загрязнений травильными и обезжиривающими растворами. После удаления моющих растворов контур промывают водой или спиртом и просушивают инертным газом, затем вакуумируют. Включение обогрева труб и аппаратуры и вакуумирование нагретого контура существенно ускоряет и упрощает сушку. Перед заполнением металлом контур прогревают до рабочих температур. Скорость нагрева ограничивается допустимыми значениями термических напряжений [276, 277].

Гидравлика установки в целом обычная для жидкометаллических систем. Расплав может подаваться самотеком или насосами. При гравитационной подаче дозировка менее точна. Для прокачивания расплавов можно применять электромагнитные и механические насосы. Преимущество электромагнитных насосов в их герметичности и отсутствии трущихся деталей. Эти насосы позволяют в широких пределах регулировать расход расплава.

Возможность коррозии не позволяет задавать скорость движения расплава более 2—5 м/сек при температуре 400—500 °С. Компенсация теплового расширения в контуре в целом может производиться путем самокомпенсации трубопроводов или постановкой сифонов (рис.

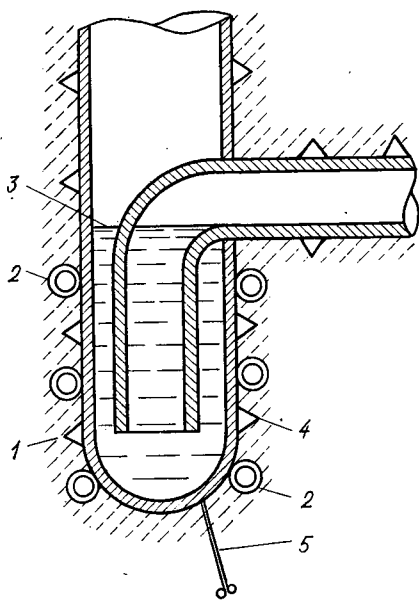


Рис. 57. Типичный сифонный клапан: 1 — изоляция; 2 — змеевик для охлаждения; 3 — уровень металла; 4 — электронагреватели; 5 — термомпара.

57). Давление в системе, находящейся при повышенной температуре, не должно превышать атмосферного, чтобы исключалась возможность утечки аэрозолей из системы в рабочее помещение. Допускается лишь кратковременное повышение давления инертного газа в отдельных агрегатах, например для перегрузки расплавов.

14. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ПОЛОНИЕМ

Полоний — один из наиболее токсичных радиоактивных элементов. Он относится к элементам первой группы токсичности. Биологический период полувывода из организма составляет около 30 суток. Полоний преимущественно фиксируется в селезенке, почках, печени, легких и в крови.

По действующим нормам СССР (НРБ—69) [278] для персонала, занятого на работах с полонием, предельно допустимое (ПДП) годовое поступление через органы дыхания составляет: для растворимых соединений полония — 1,2 *мкюри/год*, для нерастворимых соединений — 0,5 *мкюри/год*. Для населения нормы поступления в организм в 10 раз меньше. Эти нормы рассчитаны из предположения, что при равномерном накоплении дозы в течение 50 лет ни в организме работающего, ни у его потомства не обнаруживаются современными методами наблюдения неблагоприятные изменения в состоянии здоровья.

Средняя допустимая концентрация полония (СДК) в воздухе рабочих помещений составляет $2 \cdot 10^{-13}$ *кюри/л*. Для населения СДК в воздухе — $6,8 \cdot 10^{-15}$ *кюри/л*, в воде — $7,3 \cdot 10^{-10}$ *кюри/л*.

Основное количество полония поступает в организм человека с вдыхаемым воздухом. При этом в зависимости от дисперсности аэрозольных частиц в дыхательной системе может задерживаться до 90%. По, содержавшегося в воздухе. Через кожу проникает около 2% попавшего на нее полония. При обезжиривании кожного покрова его проницаемость увеличивается в 2—7 раз [279].

Атмосферный воздух у поверхности земли содержит радон и короткоживущие изотопы полония. По данным работы [280], за сутки в организм человека ежедневно поступает $(1 \div 6) \cdot 10^{-14}$ *кюри* полония вместе с вдыхаемым воздухом и по пищевым цепочкам. Изотопы поло-

ния обнаруживаются в растительности и в организмах животных. В различных растениях содержится $(0,05 \div \div 1,0) \cdot 10^{-12}$ *кюри/г* [281, 282].

На характер распределения полония в организме способ занесения заметным образом не влияет. Из организма полоний выводится в основном через почки, желудочно-кишечный тракт, кожные железы и волосы [283].

При работе с полонием принимаются меры предосторожности, обычные при обращении с другими радиоактивными веществами. Однако высокая агрегатная отдача вещества под действием α -излучения приводит к повышенной загрязненности окружающего пространства полонием с образованием аэрозолей в мелкодисперсном состоянии. При распаде радона, присутствующего в воздухе, образуются радиоактивные продукты распада, которые находятся в атомарном состоянии. В атомарное состояние полоний переходит также при испарении металла и при разложении гидридов полония.

В силу высокой сорбционной способности полония и его электрохимических свойств он легко осаждается на металлических и стеклянных поверхностях. Вместе с тем известно, что поверхности, зараженные полонием, очень трудно поддаются дезактивации. Десорбция полония производится различными химическими реагентами, состав которых зависит от характера загрязнения, состояния полония и от материала поверхности.

Все лаборатории, занятые работами с полонием, по аналогии работ с другими радиоактивными изотопами, делятся на три класса, которые определяются количеством полония, одновременно находящимся на рабочем месте [284]

- I класс—более 10 *мкюри*
- II класс—от 0,01 до 10 *мкюри*
- III класс—от 0,0001 до 0,01 *мкюри*

Количество полония на рабочем месте 0,0001 *мкюри* (0,1 *мккюри*) не требует применения специальных мер защиты.

В зависимости от годового потребления полония лаборатории делятся на три категории:

- 1-я категория—более 100 *кюри*
- 2-я категория—от 10 до 100 *кюри*
- 3-я категория—менее 10 *кюри*

Помещения лаборатории и ее территория, где имеется возможность для персонала получать 0,3 ПДД, относятся к контролируемым объектам.

В лабораториях 1-й категории разрешается работа при годовом потреблении более 100 *кюри*, 2-й категории — при годовом потреблении 10—100 *кюри*, и 3-й категории лаборатории предназначены для работы с индикаторными количествами радиоактивных изотопов.

Требования к оборудованию помещений, контролю за чистотой поверхностей помещений и оборудования, содержанию радиоактивных изотопов в воздухе одинаковые, независимо от категории лаборатории, в силу токсичности полония, высокой удельной активности, большой летучести, агрегатной отдачи, сорбции и других свойств, способствующих его распространению. За исключением работ с индикаторными количествами, к которым следует отнести активность препаратов менее 0,01 *мкюри*, все остальные работы производятся с выполнением требований для работ I и II класса.

Планировка помещений в лабораториях 1-й категории осуществляется по трехзональному принципу. Первая зона — зона герметичных боксов-камер или цепочки боксов, соединенных между собой форкамерами, предназначенными для передачи препаратов и оборудования; форкамеры имеют выход только во вторую зону.

Вторая зона является вспомогательным помещением, из которого производится монтаж оборудования, расположенного в боксах, и его мелкий ремонт. Через вторую зону вносятся в боксы новые препараты, упаковываются отработанные, удаляются твердые отходы и все загрязненные материалы. Вторая зона — наиболее опасное место с точки зрения возможности разноса случайных загрязнений. Организация работ в этой зоне наиболее существенна для обеспечения безопасности при работе с полонием.

Третья зона, условно чистая, служит операторской, из которой ведутся наблюдения за процессом и осуществляется управление им через герметичные перчатки, манипуляторы или механические приводы, размещенные на передней стенке боксов. В операторской устанавливаются все контрольно-измерительные приборы от датчиков, расположенных внутри и снаружи боксов. Датчики контроля процесса устанавливаются внутри боксов только в том случае, если невозможно использовать их

дистанционное расположение. Например, вне боксов устанавливаются датчики для наблюдения за протеканием процессов с препаратами полония, когда используется γ -излучение полония или α -излучение полония в реакции (α, n) с легкими элементами, которые присутствуют в исследуемых средах и материалах или вводятся специально.

Для лаборатории 2-й категории помещение желательно оборудовать также по трехзональному принципу. Вместе с тем в соответствии с правилами по технике безопасности допускается при оборудовании помещений ограничиваться герметичными боксами.

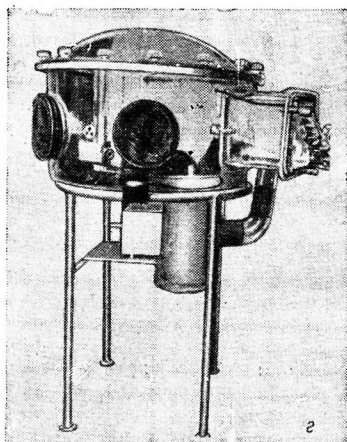
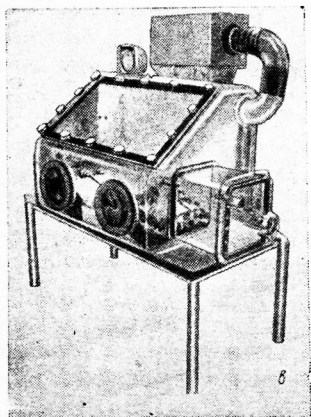
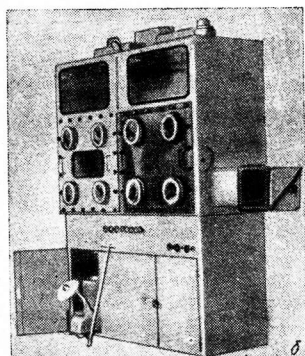
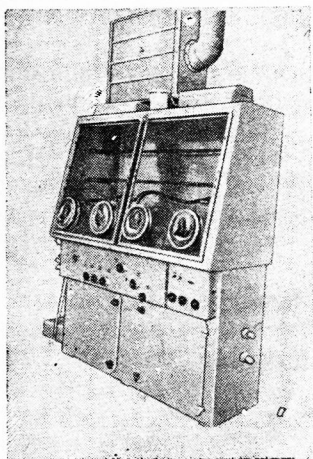
Помещения, в которых производится работа с полонием, подвергаются ежедневному систематическому контролю. В них производится непрерывный отбор проб воздуха с измерением α -активности; измерение α -активности поверхности оборудования и пола, спецодежды (перчаток, халатов, тапочек, респираторов и пр.), а также измерение α -активности открытых частей тела (рук, лица).

Все работающие с полонием носят спецодежду, в зависимости от класса и категории лаборатории с полным или частичным переодеванием. Посещение второй зоны разрешается только после проверки активности воздуха и загрязнений поверхности в ней. При производстве работ с открытыми загрязненными материалами и оборудованием персонал надевает скафандры.

Для предохранения от прямого попадания полония в организм все работающие применяют средства индивидуальной защиты: для защиты дыхательных путей — респираторы типа «Лепесток», для защиты рук — специальные или хирургические перчатки. Респираторы и перчатки должны употребляться только один раз.

Основные мероприятия, которые следует осуществлять при работе с полонием, сводятся к следующим: работа производится в герметичных боксах, химические операции с веществами, содержащими полоний, проводятся в герметичных аппаратах и в замкнутых системах; при химических операциях с водными растворами исключаются операции переливания и упаривания в открытых сосудах; операции с порошковыми радиоактивными препаратами осуществляются в замкнутых системах с защитой от выбросов в объем камеры, в вентиляционные и вакуумные системы; стеклянные и кварцевые аппараты устанавливаются в специальные поддоны; хра-

Нение высокоактивных растворов в герметичнозакрытых сосудах не допускается, сдувные линии таких аппаратов должны оставаться открытыми для обеспечения выхода газообразных продуктов радиоллиза; хранение высокоактивных «сухих» препаратов полония осуществляется в герметичных вакуумированных сосудах (трубках, капиллярах), снабженных второй защитной стенкой, предохраняющей от выбросов полония в объем камеры



в случае разрыва стенки, разрушенной под действием α -излучения; в целях предохранения от выбросов полония в окружающее пространство на всех коммуникациях (вакуумных линиях, вентиляционных системах боксов и камер) устанавливаются высокоэффективные очистные фильтры, обеспечивающие улавливание аэрозолей и паровой фаз полония; покраска помещений и отделка их должны удовлетворять требованиям техники безопасности для мокрой дезактивации.

Вытяжные шкафы (рис. 58, а, б), применяемые для работы с радиоактивными препаратами, весьма разнообразны. Шкафы типовых конструкций изготавливаются из нержавеющей или углеродистой стали и покрываются кислотостойкими эмалями. В подъемной прозрачной стенке имеются гнезда для крепления перчаток. К шкафам подведены коммуникации для подачи воды, реагентов сжатого воздуха, газа, электропитания. Вентили и выключатели располагаются на передней панели шкафа.

Конструкции простейших боксов (см. рис. 58, в, г, д) подобны конструкциям вытяжных шкафов [285]. Отличие состоит в том, что передняя прозрачная стенка бокса выполняется неподвижной и уплотняется пластиком или резиной. Для удобства монтажа оборудования задняя стенка бокса делается съемной. Часть вентиля размещается внутри бокса таким образом, чтобы ими можно было управлять, не вынимая рук из перчаток. Боксы снабжены шлюзовой камерой, которая предупреждает

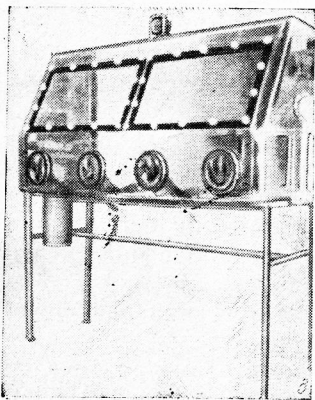


Рис. 58. Защитное оборудование для работы с радиоактивными материалами:

а, б — вытяжные шкафы; в, г, д — боксы.

утечку аэрозолей в помещения. Внутренняя дверца шлюзовой камеры открывается внутрь бокса. Шлюзовая камера может быть снабжена приспособлением для откачки воздуха, смотровым окном и перчаткой. В боксе обычно применяют рециркуляционную систему очистки воздуха, что уменьшает вероятность выброса аэрозолей, а также позволяет заполнять бокс инертными газами.

Известны более сложные конструкции боксов, которые предусматривают оборудование различными манипуляторами, транспортерами, специальными дозаторами для подачи жидких реагентов и пр.

Для дезактивации поверхности внутри боксов имеются души с моющими растворами и емкости для сбора обмывочных вод.

Вытяжные шкафы и герметичные боксы, предназначенные для работ с открытыми препаратами, должны вентилироваться круглосуточно. Во всех боксах поддерживается разрежение.

От аэрозолей воздух очищают волокнистыми и тканевыми фильтрами. Фильтрующая ткань представляет собой марлевую основу, на которую наносятся нити стекловолокна диаметром 1,0—1,5 мкм, перхлорвинилового волокна, ацетилцеллюлозы, размер волокон которых лежит в пределах 0,01—10 мкм. Стойкость материала определяется свойствами полимера, из которого изготавливаются волокна.

В СССР широко применяются фильтровальная перхлорвиниловая ткань марки ФП — фильтр Петрянова (по имени автора технологии получения ультратонких волокон академика И. В. Петрянова). Эффективность ФП из полимеров с хорошими улавливающими свойствами резко повышается при их электризации. Материалы ФП — перхлорвинил и полистирол — сохраняют заряд в течение пяти — семи лет и более, однако при длительном хранении в неблагоприятных условиях заряд может стекать под действием влаги и ионизирующего излучения. ФП разряжается при накоплении в нем электропроводящей пыли. При больших скоростях фильтрации фильтрующее действие заряда на материале ФП сказывается меньше [286].

Высокие фильтрующие свойства ФП в первую очередь обусловлены равномерным распределением одинаковых по размеру волокон в слое, при этом практически все волокна участвуют в улавливании аэрозоля. Части-

цы аэрозоля, приближаясь к поверхности волокна под действием диффузионных, электростатических и инерционных сил, касаются волокна и удерживаются на его поверхности межмолекулярными силами. При этом улавливание мелких частиц происходит в основном за счет диффузионного осаждения, а крупных — за счет инерционного осаждения. Большие скорости фильтрации могут привести к проскоку высокодисперсной фракции аэрозоля.

Нужная марка фильтра подбирается по величине сопротивления, скорости потока фильтруемого воздуха, допустимому проскоку аэрозоля.

Фильтры с материалами ФП отличаются значительной пылеемкостью и, следовательно, большим сроком службы. С течением времени эффективность фильтрации при накоплении пыли не уменьшается, повышается лишь сопротивление фильтра. Целесообразно перед фильтром тонкой очистки с материалом ФП устанавливать фильтр грубой очистки. Применяя многоступенчатую фильтрацию, можно добиться практически 100%-ного улавливания аэрозолей полония. Работу фильтров контролируют по содержанию радиоактивного вещества в выбросах.

Очистку воздуха от содержащихся в нем радиоактивных загрязнений можно производить с помощью фильтров-сорбентов, в которых сорбентом обычно служит активированный уголь.

Система вентиляции строится таким образом, чтобы в помещении с небольшим загрязнением было наименьшее давление. При трехзональной планировке воздух вначале поступает в чистую (операторскую) зону, затем в ремонтную зону и уже потом в зону оборудования. На воздушных магистралях устанавливают клапаны одностороннего действия. Должно быть исключено непосредственное попадание воздуха из первой зоны в третью даже через фильтр.

По другой схеме воздух подают в каждую зону и удаляют из нее отдельно. По этой схеме приток воздуха в операторскую больше вытяжки, а вытяжка из ремонтного коридора преобладает над притоком. Расчетную скорость воздуха в открытых проемах принимают не менее 1,5 м/сек, так как при меньших скоростях становится значительным проскок аэрозолей против потока воздуха. Выброс воздуха из вейтиляционной системы производится в трубу, высота которой выбирается с уче-

том направления господствующих ветров, расположения жилых массивов и т. д.

В соответствии с международными рекомендациями текущий контроль за чистотой окружающей среды осуществляется там, где обращение с радиоактивными веществами связано с возможностью загрязнения рабочих мест. Контроль обязателен при работе с открытыми радиоактивными веществами или при эксплуатации установок, производящих радиоактивные вещества. Контроль за чистотой воздуха производится с целью определить дозу облучения персонала и сравнить ее с предельно допустимым значением.

Места расположения приборов контроля выбираются таким образом, чтобы по их показаниям можно было судить о степени загрязнения всей зоны дыхания. Приборы контроля должны следить за появлением неожиданных загрязнений для своевременного принятия соответствующих мер по их устранению. Наиболее рационально размещать контролирующие приборы в местах вероятных (возможных) выделений радиоактивных веществ.

Задачи радиометрических измерений:

1. Определение мощности дозы в местах контроля и наблюдения.

2. Измерение загрязнений поверхностей и воздуха на рабочих местах в тех помещениях, где ведутся работы с открытыми радиоактивными веществами.

3. Измерение загрязнений открытых поверхностей тела.

4. Определение концентрации радиоактивных веществ в воде и в воздухе, которые отводятся из лабораторий.

5. Обеспечение герметизации закрытых радиоактивных источников.

Следует отметить, что надежного метода непрерывного контроля малых количеств полония не существует. Поэтому необходимо считать загрязненным все то, что соприкасалось с полонием или находилось с ним в одном помещении. (Известно, что в записных книжках Марии Склодовской-Кюри до сих пор обнаруживается радиоактивность.)

При оценке загрязненности воздуха ^{210}Po необходимо вводить поправку на фон естественной радиоактивности, создаваемый короткоживущими продуктами распада радона.

15. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТИ ПОЛОНИЯ

В качестве основной единицы измерения количества радиоактивных изотопов используется единица активности — *кюри*.

Определение кюри было принято в 1950 г. Объединенной комиссией международных союзов чистой и прикладной химии и чистой и прикладной физики. *Кюри* — есть единица активности, представляющая количество любого радиоактивного вещества, в котором в 1 сек происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ актов распада.

Одному кюри полония соответствует $2,24 \cdot 10^{-4}$ г ^{210}Po или 1 г ^{210}Po соответствует 4464 кюри.

Количество полония выражается в кюри, милликюри (*мкюри*), микрокюри (*мккюри*), а его концентрация в растворах или воздухе (как удельная активность) — соответственно в кюри, милликюри, микрокюри на литр.

Таблица 93

Соотношение между единицами для выражения энергии

Единица измерения	эрг	эв	кал(15 °C)	квт.ч	мкюри Po/ч	1 мкюри распавшегося Rn
1 эрг	1	$6,242 \cdot 10^{11}$	$2,383 \cdot 10^{-8}$	$2,778 \cdot 10^{-14}$	$8,954 \cdot 10^{-7}$	$1,856 \cdot 10^{-6}$
1 эв	$1,602 \cdot 10^{-12}$	1	$3,828 \cdot 10^{-20}$	$4,45 \cdot 10^{-26}$	$1,434 \cdot 10^{-18}$	$2,973 \cdot 10^{-18}$
1 кал(15 °C)	$4,186 \cdot 10^7$	$2,612 \cdot 10^{19}$	1	$1,163 \cdot 10^{-6}$	37,48	77,77
1 квт.ч	$3,6 \cdot 10^{13}$	$2,247 \cdot 10^{25}$	$8,60 \cdot 10^5$	1	$3,223 \cdot 10^7$	$6,688 \cdot 10^7$
1 мкюри Po/ч	$11,166 \cdot 10^5$	$70,22 \cdot 10^{16}$	$26,68 \cdot 10^{-3}$	$3,102 \cdot 10^{-3}$	1	2,075
1 мккюри распавшегося Rn	$5,382 \cdot 10^5$	$33,84 \cdot 10^{16}$	$12,86 \cdot 10^{-3}$	$1,495 \cdot 10^{-3}$	0,4819	1

Для твердых веществ удельная активность соответственно выражается в кюри на миллиграмм, на грамм или на кубический сантиметр.

В облученных стартовых материалах (Bi, Pb, Re) количество полония определяется в кюри (милли-или микрокюри), а иногда в распадах в минуту, на 1 г вещества.

Одно кюри полония при полном использовании α -частиц, испускаемых в телесном угле 2π , создает ток насыщения силой $1,34 \cdot 10^6$ электростатических единиц (э. е.).

Ионизационный ток в 1 э. е. создается $1,67 \cdot 10^{-10}$ г ^{210}Po .

Одно кюри полония при полном поглощении α -излучения выделяет тепло 27,4 кал/ч или 0,03 вт/ч.

Соотношение между единицами для выражения энергии излучения полония приведено в табл. 93.

Поглощенная энергия излучения выражается в эргах, ваттах или электронвольтах.

Отношение энергии излучения, поглощенной в некотором элементарном объеме среды, к массе этого объема называют поглощенной дозой излучения.

Интенсивность поглощенной дозы α -излучения равняется числу частиц, выделившихся при распаде в единицу времени, умноженному на энергию частицы и разделенному на массу (или объем) вещества.

Радиационный выход при воздействии α -излучения выражается в молях, молекулах, радикалах на 100 эв поглощенной энергии.

При подсчете поглощенной дозы за время исследования необходимо вводить поправку на радиоактивный распад в соответствии с постоянной распада.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curie P. et M. Sur une substance nouvelle radioactive contenue dans la pechblende.— «Compt. rend.», 1898, v. 127, p. 175.
2. Curie M., Debierne A. Sur le polonium.— «Compt. rend.», 1910, v. 150, p. 386.
3. Peppard D., Mason G., Cray P., Mech J. Occurance of the $(4n+1)$ series in nature.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 6081.
4. Hagemann F., Studier M., Ghiorso A., Seaborg G. «The $(4n+1)$ Radioactive Series the decay Products of U^{233} ». — «Phys. Rev.», 1947, v. 72, p. 252; 1950, v. 79, p. 435.
5. Гайсинский М. Ядерная химия и ее приложения. Пер. с франц. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
6. Баранов В. И. Радиометрия М., Изд-во АН СССР. 1965 с. 128, 134.
7. Баранов В. И., Грачева Е. Г. Радиоактивность воздуха в связи с турбулентным перемешиванием в атмосфере. — «Ж. геофиз. и метеорол.», 1928, т. 5, вып. 4, с. 311—314; О радиоактивном газообмене между почвой и атмосферой. — «Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук», 1938, с. 44—51; Горизонтальное распределение радиоэлементов в атмосфере. — «Тр. Радиового ин-та АН СССР», 1937, т. 3, с. 11—16.
8. Баранов В. И., Грачева Е. Г. Метод изучения проницаемости горных пород по радиоактивным эманациям. — «Тр. радиового ин-та АН СССР», 1937, т. 3, с. 117—122.
9. Globel B. e. a. Aufnahme und Ausscheidung der naturlichen Radionuklide Pb^{210} und Po^{210} durch den Menschen. — «Strahlen-therapie», 1966, Bd. 131, № 2, S. 218.
10. Мороз Б. Б., Парфенов Ю. Д. Действие полония-210 на организм. М., Атомиздат, 1971.
11. Burton W. M., Stewart N. G. Use of Long-lived Natural Radioactivity as an atmospheric tracer. — «Nature», 1960, v. 186, p. 584.
12. Киргинцев А. Н., Косяков В. И. и др. Исследование очистки чернового висмута от полония. — «Радиохимия», 1972, т. 16, вып. 2, с. 296.
13. Данстер Х. Д. и др. Дозиметрический контроль окружающей местности после аварии в Уиндскейле в октябре 1957 г. — В кн.: Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 9, М., Атомиздат, 1959, с. 56.
14. Педерсен Э. С. Атомная энергия в космосе. Пер. с англ. М., Атомиздат. 1967.
15. Полоний. Материалы по токсикологии, клинике и терапии поражений. Под ред. В. А. Санюцкого. М., «Медицина», 1964.

16. John W. Excitation functions for (α, xn) Reactions.—«Phys. Rev.», 1956, v. 103, p. 704.
17. Ramler W. J. e. a. Excitation functions of Bismuth and Lead — «Phys. Rev.», 1959, v. 114, p. 154.
- 17a. Andre C. G. e. a. Proton Cross Sections of Bi²⁰⁰.— «Phys. Rev.», 1956, v. 101, p. 645.
18. Kelly E., Segre E. Some Excitation Functions of Bismuth.— «Phys. Rev.», 1949, v. 75, p. 999.
19. Bell R., Skarsgard H. Cross Section of (p, xn) Reactions in the Isotopes of Lead and Bismuth.— «Canad. J. Phys.», 1956, v. 34, p. 745.
20. Le Bejec J., Lefort M. Reactions entre protons de 30 à 155 Mev et noyaux lourds complexes.— «Nucl. Phys.», 1967, v. A-99, p. 131.
21. Вайгель Ф. Химия полония.— «Успехи химии», 1960, т. 29, вып. 5, с. 686; «Angew. Chem.», 1959, v. 71, p. 289.
22. Siivola A. Polonium-193 to 200 Isotopes produced through Heavy Ion Bombardments.— «Nucl. Phys.», 1967, v. A-101, p. 129.
23. Lederer C. M., Hollander J. M., Perlman J. Table of Isotopes. 6th. ed. New York—London, 1967; Хайд Э., Перлман И., Сиборг Г. Ядерные свойства тяжелых элементов. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1967; Дзелепов Б. Д., Пекер А., Сергеев В. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
24. Fermi E. e. a. Artificial radioactivity produced by neutron bombardment.— «Proc. Roy. Soc., Ser. A», 1935, v. 149, p. 522.
25. Кузнецов И. В., Мальцева Н. С., Оганесян Ю. Ц. и др. Наблюдение изотопов полония (Po) и астатина (At) среди осколков деления при облучении U-238 ионами Ne²⁰ и Ar¹⁰.— «Ядерная физика», 1968, т. 8, вып. 3.
26. Dzelepov B. Gamma-ray Spectrum of Radium in Equilibrium with its Decay Products.— «Nucl. Phys.», 1958, v. 8, p. 250.
27. Hultzsch H. Zum γ -spectrum von Po²¹⁴ (RaC').— «Z. Phys.», 1966, Bd. 190, S. 378.
28. Buschman H. Zum Gamma-spectrum von Po²¹⁴(RaC').— «Z. Phys.», 1967, Bd. 207, S. 411.
29. Lauppe W., Lührs G. Messungen am Polonium-214 γ -spectrum mit einem Ge(Li) Pair Spectrometer. — «Z. Phys.», 1969, Bd. 219, S. 169.
30. Meitner L., Freitag K. Über die α -Strahlen des ThC+C' und ihr Verhalten beim Durchgang durch Verschiedene Gase.— «Z. Phys.», 1926, Bd. 37, S. 481.
31. Mano G. Recherches sur l'absorption des rayons α .— «Ann. Physique (France)», 1934, v. 11, p. 512.
32. Gray L. The presumed distribution of ions and excited groups in liquids.— «J. Chim. Phys.», 1951, v. 48, p. 172.
33. Lea D. Actions of Radiations on Living Cells. Cambridge, 1956.
34. Curie P., Laborde A. Sur la chaleur degagee spontanement par les sels de radium.— «Compt. Rend.», 1903, v. 136, p. 673.
35. Rutherford E., Chadwick J., Ellis C. Radiations from Radioactive Substances. Cambridge, 1930.
36. Старик И. Е. Радиоактивные методы определения геологического времени. Л.—М., ГОИТИ НКТП СССР, 1938.
37. Beevers C. J., Nelson R. S. The Formation of Defect Clusters in Aluminium by Ion Bombardment.— «Berkley conf.», 1961, № 14, p. 127; AERE-R 4300, Hárwell, 1963.

38. Barnes R. S., Mazey D. Y. The Nature of Radiations-Induced Point Defect Clusters.—«Philos. Mag.», 1960, v. 5, p. 1247.
39. Конобеевский С. Т. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.
40. De Sando R. I., Lange R. C. The Structures of Polonium and its Compounds. I: α and β Polonium Metal.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, v. 28, No 9, p. 1837.
41. Старик И. Е. Основы радиохимии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
42. Lefort M. J. Decomposition de l'eau par le rayonnement alpha.—«J. Chim. Phys.», 1951, v. 48, p. 339.
43. Lefort M. Radiochimie des solutions aqueuses. Remarques particulieres á l'action des rayons α .—«J. Chim. Phys.», 1954, v. 51, p. 351.
44. Lefort M. Actions des rayonnements ionisants sur l'eau et les solutions aqueuses.—«J. Chim. Phys.», 1950, v. 47, p. 624.
45. Anta M. C., Lefort M. Decomposition de l'eau par les rayons alpha du polonium.—«J. Chim. Phys.», 1954, v. 51, p. 29.
46. Anta M. C., Haissinsky M. Formations et decompositions de l'eau oxygénée dans l'eau irradiée aux rayons α du polonium.—«Compt. Rend.», 1952, v. 235, p. 170.
47. Ершова З., Владимирова М. Действие α -излучения на водные растворы кислот.—«Атомная энергия», 1958, т. 5, с. 546.
48. Владимирова М. В. Альфа-радиолиз водных растворов.—«Успехи химии», 1964, т. 33, вып. 4, с. 462—475.
49. Владимирова М. В. Действие α -излучения на водные растворы серной кислоты. Диссертация. М., Ин-т электрохимии АН СССР, 1961.
50. Владимирова М., Ершова З. Действие α -излучения полония на концентрированные растворы серной кислоты.—«Радиохимия», 1960, т. 11, вып. 4, с. 495—499.
51. Bonet-Maury P., Lefort M. Sur les propriétés catalitiques des l'élément 84 — polonium-210.—«Compt. Rend.», 1948, v. 226, p. 173.
52. Владимирова М., Ершова З. Радиолиз водных растворов серной кислоты под действием α -излучения.—«Тр. Всесоюзного совещания по радиационной химии». М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 162.
53. Senvar C., Hart E. Decomposition of Aqueous Solutions by Alpha Particles. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 1958, v. 29, p. 19.
54. Cottin M., Lefort M. Sur le mechanisme chimique primaire de radiolyse de l'eau.—«J. Chim. Phys.», 1955, v. 52, p. 545.
55. Владимирова М. В., Ершова З. В. Действие α -излучения на сернокислые растворы метиленового голубого.—«Радиохимия», 1963, т. 5, вып. 4, с. 479—485.
56. Савельев Ю., Ершова З., Владимирова М. Альфа-радиолиз водных растворов азотной кислоты.—«Радиохимия», 1967, т. 9, с. 225.
57. Владимирова М., Милованова А. Альфа-радиолиз растворов HNO_3 и кислых растворов NaNO_3 .—«Химия высоких энергий», 1972, т. 6, № 1, с. 69.
58. Савельев Ю., Вашман А., Владимирова М. Исследование методом ЭПР промежуточных продуктов α -радиолиза водных растворов азотной кислоты.—«Радиохимия», 1967, т. 9, с. 351.

59. **Бяков В. М., Владимирова М. В.** К определению концентрации предшественников молекулярных продуктов радиолитиза воды в треках ионизирующих частиц.— «Химия высоких энергий», 1974 (в печати).
60. **Martin A. W.** Determination of the Formula of an Oxide of Polonium.— «J. Phys. Chem.», 1954, v. 58, p. 911.
61. **Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H.** The Polonium Halides, Polonium Chlorides.— «J. Chem. Soc.», 1955, p. 2320.
62. **Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H.** The Polonium Halides, Polonium Bromides.— Ibid., p. 3959.
63. **Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H.** The Polonium Halides, Polonium Tetraiodide.— «J. Chem. Soc.», 1956, p. 3385.
64. **Bagnall K. W., Freeman J. H.** The Sulphates and Selenate of Polonium.— Ibid., p. 4579.
65. **Зив Д. М., Колесникова Н. С., Синицына Г. С.** К вопросу определения электродных потенциалов радиоактивных элементов.— «Тр. Радиового ин-та АН СССР», 1958, т. 8, с. 127—137; **Применение электрохимического метода для определения растворимости гидроокиси полония.**— Там же, с. 158; **О диспропорционировании растворов четырехвалентного полония.**— Там же, с. 163—165.
66. **Servigne M.** Contribution a l'etude de propriétés chimiques et physico-chimiques du polonium. II. Determination du coefficient de diffusion du polonium en solution. Description et conditions de fonctionnement de l'appareil de mesures.— «J. Chem. Phys.», 1934, v. 31, p. 147.
67. **Servigne M.** Ein Beitrag zur Kenntnis der chemischen and physikalisch-chemischen Eigenschaften des Poloniums. III. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Lösung. Theoretische Erörterungen und Resultate. Allgem. Schlussfolger.— Ibid., p. 211.
68. **Paneth F.** Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium.— «Monatsh. Chem.», 1913, Bd 34, 401.
69. **Paneth F.** Über Kolloidale Lösungen radioaktiver Substanzen.— «Z. Chem. und. Indust. der Kolloide», 1913, Bd. II, S. 297.
70. **Godlewski T.** Potential electrochimique et repartition du polonium sur les electrodes.— «J. Phys. Rad.», 1913, v. 10, p. 250.
71. **Godlewski T.** On the Action of Colloids on Radioactive Products in the Solution.— «Philos. Mag.», 1914, v. 27, p. 618.
72. **Lachs H., Michaelis L.** Über die Adsorption der Neutral salze.— «Koll. Z.», 1911, Bd. 9, S. 275.
73. **Старик И. Е., Ампелогова Н. И.** Состояние микроколичеств радиоэлементов в растворах. Сорбция полония ионитами.— «Радиохимия», 1961, т. 3, № 1, с. 137.
74. **Старик И. Е.** Состояние микроколичеств радиоэлементов в жидкой и твердой фазах.— «Успехи химии», 1957, т. 26, с. 389.
75. **Старик И. Е.** Коллоидные свойства полония.— «Тр. Радиового ин-та», 1930, т. 1, с. 29; **Старик И. Е.** Коллоидные свойства полония.— «Тр. Радиового ин-та АН СССР», 1933, т. 2, с. 91.
76. **Старик И. Е.** Состояние микроколичеств радиоэлементов в жидкой и твердой фазах.— «Ж. неорган. химии», 1958, т. 3, с. 6.
77. **Старик И. Е.** Основы радиохимии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
78. **Товарницкий В. М., Глухарев Г. П.** Ультрафильтры и ультрафильтрация. М., Медгиз, 1951.

79. **Harrington E. L.** Experimental Evidence of the Existence of Aggregates of Active Deposit Atoms in gases Containing Radon.—«Philos. Mag.», 1928, v. 6, p. 685.
80. **Chamié C., Guillot M.** Centrifugation du solution chlorhydr. de polonium.—«Compt. rend.», 1930, v. 190, p. 1187.
81. **Chamié C., Haissinsky M.** Sur le rôle de l'âge et de la teneur en polonium des solutions dans les expériences de centrifugation.—«Compt. rend.», 1934, v. 198, p. 1229.
82. **Ратнер А. П., Розовская Н. Г., Гохман В.** О коллоидных растворах радиоэлементов.—«Тр. Радиового ин-та», 1957, т. 5, № 2, с. 148.
83. **Hevesy G.** The Valency of the Radioelements.—«Philos. Mag.», 1913, v. 25, p. 390.
84. **Hevesy G.** The Diffusion and Valency of the Radioelements.—«Philos. Mag.», 1914, v. 27, p. 586.
85. **Hevesy G.** Austausch der Atome Zwischenfesten und flüssigen Phasen.—«Phys. Z.», 1915, Bd. 14, S. 1202.
86. **Chamié C.** Groupement d'atomes d'éléments radioactifs dans le mercure.—«Compt. rend.», 1927, v. 184, p. 1243.
87. **Chamié C.** Sur existence de groupement d'atomes de radioéléments dans les solutions acides et sur les surfaces actives par émanations. Sur le phénomène de groupements d'atomes des radioéléments.—«Compt. rend.», 1927, v. 185, p. 770, 1277.
88. **Chamié C.** Sur le phénomène de groupements d'atomes pour les émanations et pur les melanges des radioéléments.—«Compt. rend.», 1928, v. 186, p. 1838.
89. **Chamié C.** Etude du phénomène des groupements d'atomes des radioéléments.—«J. Phys. Rad.», 1929, v. 10, p. 44.
90. **Chamié C., Marques B. E.** Sur une propriété des radiocolloides.—«Compt. rend.», 1939, v. 209, p. 877.
91. **Godlewski T.** Über die Hydrosol radioaktive Produkte.—«Kolloid. Z.», 1914, Bd. 14, S. 229.
92. **Leng H.** Adsorptionversuche on Gäsern und Filtersubstancen nach der Methode der radioaktiven Induktoren.—«Mitt. Rad. Inst. Wien.», 1927, v. 136, p. 19.
93. **Старик И. Е., Розовская Н. Г.** Изучение состояния микроколичеств радиоэлементов методом десорбции.—«Докл. АН СССР», 1956, т. 107, с. 850.
94. **Haissinsky M.** Le dépôt électrolytique du polonium en milieu alcalin.—«Compt. rend.», 1932, v. 194, p. 275.
95. **Guillot M.** Sur les conditions de precipitation du polonium et sur quelques uns des derives complexes.—«J. Chim. Phys.», 1931, v. 28, № 14, p. 92.
96. **Chamié C., Korversee A.** Centrifugation de solution de polonium en présence d'électrolytes divers.—«Compt. rend.», 1931, v. 192, p. 1227.
97. **Rosenblum C., Kaiser E. W.** The Storage of the Polonium Solutions.—«J. Phys. Chem.», 1935, v. 39, p. 797.
98. **Haissinsky M.** Comportement électrochimique et chimique du polonium en milieu tartr.—«Compt. rend.», 1931, v. 192, p. 1448.
99. **Joliot F.** Etude électrochimique du radioéléments. Applications diverses.—«J. Chim. Phys.», 1930, v. 27, p. 119.
100. **Korvezee A.** Etude de la centrifugation du polonium.—«J. Chim. Phys.», 1933, v. 30, p. 130.

101. Хан О. Прикладная радиохимия. Пер. с нем. Л.—М., Госхимиздат, 1947, с. 71.
102. Хлопин В. Распределение электролитов между твердокристаллической и жидкой фазами.—«Тр. Радиового ин-та АН СССР», 1938, т. 4, с. 34.
103. Hevesy G., Paneth F. Elektrochemie des Poloniums.—«Monatsh. Chem.», 1915, Bd. 36, S. 45.
104. Karl A. Zur Herstellung von Polonium aus radioaktiven Bleisalzen.—«Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien» IIa, 1931, Bd. 140, S. 199.
105. Rollier M. Studi sur Nuclide Bi^{210} alfa emittance.—«Gazzeta chimica italiana (Roma)», 1954, v. 84, p. 658.
106. Бегнал К. Химия редких и радиоактивных элементов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
107. Tamman G., Wilson C. Die Abhängigkeit des Abschlidungsgeschwindigkeit des RaE von der Natur und dem Zustande des fällenden Metalls.—«Z. anorgan. und allgem. Chem.», 1928, Bd 173, S. 137.
108. Haissinsky M., Coche A. New Experiments on the Cathode Depositions of Radioelements.—«J. Chem. Soc.», 1949, v. 5, p. 397.
109. Bagnall K., Freeman I. Electrochemical Studies on Polonium.—«J. Chem. Soc.», 1956, p. 2770.
110. Haissinsky M., Guillot M. Sur les valences du polonium.—«J. Phys. Rad.», 1934, v. 5, p. 419.
111. Haissinsky M., Guillot M. Sur les conditions de réduction des sels du polonium.—«Bull. Soc. Chim. France», 1935, v. 2, p. 239.
112. Haissinsky M. Nouveau réaction du polonium.—«Compt. rend.», 1931, v. 192, p. 1645.
113. Whiteker M., Bjorksted W., Michell A. Preliminary Report on Quick Method of Depositing Polonium on Silber.—«Phys. Rev.», 1934, v. 46, p. 629.
114. Erbacher O. Methode Bestimmung das Absolution Oberfläche von Metallen.—«Z. phys. Chem.», 1933, Bd. A-163, S. 215.
115. Erbacher O., Herz W. Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen.—«Z. Naturforsch.», a, 1948, Bd. 3, S. 637.
116. Erbacher O. Primäre und sekundär Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen.—«Z. phys. Chem.», 1938, Bd. A-182, S. 243.
117. Haissinsky M., Faraggi H., Coche A., Avignon P. Electrolytic Deposits of Polonium in Extremely Dilute Solution.—«Phys. Rev.», 1949, v. 75, p. 1963.
118. Hevesy G. Die Valenz der Radioelement.—«Phys. Z.», 1913, Bd. 14, S. 49.
119. Northrop J. A., Anson M. L. Methode the determinial of diffus. constants and the calculation of the radius and weight of the hemoglobin molecule.—«J. Gen. Physiol.», 1929, v. 12, p. 543.
120. McBain J. W., Liu T. H. Diffusion of Electrolytes, non-Electrolytes and Colloidal Electrolytes.—«J. Amer. Chem. Soc.», 1931, v. 53, p. 59.
121. Wang J., Kenedy J. H. Self-Diffusion and Structure of Liquid Water Measurement of Self-Diffusion of Liquid Water with Deuterium as Tracer.—«J. Amer. Chem. Soc.», 1951, v. 73, p. 510.
122. Anderson J., Saddington K. The Use of Radioactive Isotopes in the Study of the Diffusion of Ions in Solution.—«J. Chem. Soc.», 1949, p. 381.

123. **Adler J., Steigman J.** Absorption of UX_1 , and RaE by an aquatad-coated dipping Geiger — Muller tube.— «J. Phys. Chem.», 1952, v. 56, p. 493.
124. **Adler J., Steigman J.** The Peptization of UX_1 by Various Metallic Ions. A Possible mechanism.— «J. Phys. Chem.», 1953, v. 57, p. 443.
125. **Ермилов А. П., Клинов В. В., Лабушкин В. Г.** О поведении атомов отдачи дочерних продуктов радона в воздухе.— «Атомная энергия», 1968, вып. 1, с. 61.
126. **Щепотьева Е. С.** Механизм осаждения продуктов распада радона из растворов в осадок.— «Тр. Радиового ин-та АН СССР», 1938, т. 4, с. 233.
127. **Hevesy G.** The Electrochemistry of Radioactive Bodies.— «Philos. Mag.» (6), 1912, v. 23, p. 628.
128. **Mendeleew D.** The Periodic Law of the Chemical Elements.— «J. Chem. Soc.», 1889, v. 1, p. 634.
129. **Bagnall K. W., Eye D.** The Preparation of Polonium Metal and Polonium Dioxide.— «J. Chem. Soc.», 1954, p. 4295.
130. **Escher-Desriviers I.** Beitrag zum Studium der chemie des Polonium.— «Analyt. chim.», 1926, Bd (10) 5, S. 251.
131. **Bagnall K., Freeman J.** Solubility of Some Polonium Compounds.— «J. Chem. Soc.», 1957, p. 2161.
132. **Старик И., Алексеенко Н., Розовская Н.** Коллоидные свойства полония.— «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 1956, № 7, с. 795.
133. **Зив Д., Зив В., Синицына Г.** Применение электрохимического метода для определения растворимости гидроокиси полония.— «Тр. Радиового ин-та АН СССР», 1958, т. 8, с. 158.
134. **Зив Д., Эфрос И.** Определение растворимости гидроокиси полония.— «Радиохимия», 1959, т. 1, вып. 3, с. 290.
135. **Guillot M.** Sur la relation de plusieurs reactions d'entrainement du polonium avec l'existence sous forme de precipités colloïdaux centrifugeables, des dérivés insoluble de ce radioélément.— «Compt. rend.», 1930, v. 190, p. 1553.
136. **Brennan J. A.** Untersuchungen über die Adsorption und die Umkehrbarkeit der Adsorption von Polonium durch Verschieden Substanzen.— «Analyt. Chim.» (10), 1925, Bd 3, S. 390.
137. **Blau M., Rona E.** Anwendung der chemischen photographischen Method zur Prüfung des chemischen Verhalten von Polonium.— «Sitzungsber., Acad. Wiss. Wien», IIa, 1930, Bd. 139, S. 275.
138. **Bagnall K., Robertson D.** Polonium Monosulphide.— «J. Chem. Soc.», 1957, p. 1044.
139. **Guillot M., Haissinsky M.** Effect des fortes concentration d'électrolytes sur le potentiel de depot du polonium.— «Compt. rend.», 1934, v. 198, p. 1758.
140. **Haissinsky M.** Sur la nature complexe des ions de polonium.— «Compt. rend.», 1932, v. 195, p. 131.
141. **Кайро О.** Выделение полония с помощью диизопропилкетона.— В кн.: Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. Т. 7. М., Госхимиздат, 1958.
142. **Bagnall K., Robertson D., Stewart M.** The Polonium Nitrates.— «J. Chem. Soc.», 1958, p. 3633.
143. **Erbacher O., Käding H.** Chemische Verhalten d. Poloniums.— «Z. phys. Chem.», 1933, Bd. A-165, S. 427.
144. **Joy E. E.** The preparation and Properties of the chlorides of Polonium.— «Amer. Rept.», 1947, M-4123 (declassified 1955).

145. **Staritzky E.** Some Compounds of Tetravalent Polonium.—*«Amer. Rept.»*, 1951, LA 1286, aug. 10.
146. **Weinstock B., Chernik C. L.** The Preparation of a Volatile Polonium Fluoride. *«J. Amer. Chem. Soc.»*, 1960, v. 82, No 15, p. 4116.
147. **Bagnall K. W.** Некоторые вопросы химии полония. Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955 г. Т. 7. М., Госхимиздат, 1958, с. 473.
148. **Broda E., Wright P.** Polonium. *Brit. Rept.*, 1946, BR 641.
149. **Paneth F.** Über Wismutwassertoff und Poloniumwasserstoff.—*«Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien»*, 11a, 1918, Bd. 127, S. 1729.
150. **Paneth F.** Über Wismutwasserstoff und Poloniumwasserstoff.—*«Ber.»*, 1918, Bd. 51, S. 1704.
151. **Paneth F., Johansen A.** Über die Darstellung gasformiger Metallhydride aus Legierungen und Lösungen.—*«Ber.»*, 1922, Bd. 55, S. 769.
152. **Adler E.** Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des Polonium Hydrid.—*«Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien»*, 11a, 1938, Bd. 147, S. 197.
153. **Lawson R.** Über die Existenz einer Polonium wasserstoffverbindung.—*«Monatsh. Chem.»*, 1915, Bd. 36, S. 845.
154. **Price W., Teegan I., Walch D.** Far-ultraviolet absorption spectra of the hydrides and deuterides of sulfur, selenium, tellurium and of the methyl derivatives of hydrogen sulfide.—*«Proc. Roy. Soc.»*, 1950, v. A-701, p. 600.
155. **Pearson T., Robinson P.** Volatile Hydrides. I. Periodicity as a means of correcting and supplementing determined physical properties. II. Parachor, molar volume at absolute zero and the electronic structure and properties of compound.—*«J. Chem. Soc.»*, 1934, p. 736.
156. **Mendez R.** The Action of Helium on Polonium under the Influence of Electric Discharge.—*«Ann. Assoc. quin. argent»*, 1939, v. 27, p. 130.
157. **Goliot F., Curie I.** Preparation des source de polonium de grande densité d'activité.—*«J. Chim. Phys.»*, 1931, v. 28, p. 201.
158. **Bagnall K., Robinson P., Stewart M.** New Methods of preparing Polonium Metal.—*«J. Chem. Soc.»*, 1958, p. 3426.
159. **Beamer W., Maxwell C. R.** The Crystal Structure of Polonium.—*«J. Chem. Phys.»*, 1944, v. 14, p. 569.
160. **Brooks L. S.** The Vapor Pressure of Polonium.—*«J. Amer. Chem. Soc.»*, 1955, v. 77, p. 3211.
161. **Ауслендр Дж., Георгоску Дж.** О давлении пара полония при комнатной температуре. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М., Госхимиздат, 1958.
162. **Good J.** Phase transition of Polonium.—*«J. Chem. Phys.»*, 1957, v. 26, p. 1269.
163. **Brody B.** Rept. MLM-230, nov. 1948 (цит. по [21]).
164. **Good J. M.** Metal-Polonium Compounds.—*USAEC Rept. MLM-677*, 1952.
165. **D'Eye R. W. M.** The Displacement of Atoms in Polonium and its Compounds by Radioactive Decay.—*«J. Inorg. and Nucl. Chem.»*, 1957, v. 4, p. 367.
166. **Joy E. F.** — Rept. MLM-443+1, 1950 (цит. по [21]).
167. **Davis R.** — Rept. MLM-M-583, 1946 (цит. по [21]).

168. Haissinsky M., Adloff J. Dictionnaire Radiochimiques des Elements.—1968, Editions Sadési Genève (chene-burg.).
Гайсинский М., Адлов Ж. Радиохимический словарь элементов. Пер. с англ. Под ред. С. С. Родина. М., Атомиздат, 1968.
169. Moyer H. V. Polonium. TID-5221, U. S. Atomic. En. Comis. Technical Inform. Servic Exten, 1956.
170. Manning E., Wehmever D. (цит по [169]) — Rept. MLM-509, 1950; Manning E. — Rept. TID-280, 61, 1949.
171. Goode J. M. Nuclear Properties of Polonium; Physical Properties. Informations Service Extension. Oak-Ridge, July 1956, p. 392.
172. Lawson R. W. Der Aggregatrückstop als Begleiterscheidung des Zerfalls α -strahlender Substanzen.—«Sitzungeber. Akad. Wiss. Wien», IIa, 1919, Bd. 128, S. 795.
173. Finkelnburg W. Electron Screening and Finkelnburg Ionisations Potentials of Neutral and Singly Ionized Atom.—«Phys. Rev.», 1950, v. 77, p. 303.
174. Finkelnburg W. Ionisierungsspannung und Elektronenabschirmung im Periodisch System.—«Z. Naturforsch.», 1947, Bd. 2, S. 16.
175. Piccardi G. Relazioni fra i potenziali di ionizzazione di primo e di secondo ordine degli elementi omologhi.—«Atti Linc.», 1927, v. 6, p. 428.
176. Hevesy G., Obrutcheva A. Self—diffusion in solid metals.—«Nature», 1925, v. 115, p. 674.
177. Schwarz K. Über die Beweglichkeit des Poloniums auf und in Silber.—«Z. phys. Chem.», 1934, Bd A-1168, S. 241.
178. Jedrzejowski H. Sur un exemple de la mobilité des atomes radioactifs sur les surfaces des corps solides.—«Compt. rend.», 1932, v. 194, p. 1340.
179. Henderson G. H. Condensation of radioactifs substans on solid surfaces.—«Proc. Cambridge Soc.», 1929, v. 25, p. 344.
180. Proole J., While J. The Use of Nuclear Plates for the Measurement of the Diffusivity of an alpha Ray Active Element into a Solid.—«Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.», 1955, v. 27, p. 1.
181. Rone E., Schmidt E. Eine Methode zur Herstellung von hochkonzentrierten Poloniumpräparaten.—«Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien», IIa, 1928, Bd. 37, S. 103; Rone E., Schmidt E. Untersuchungen über das Eindringen des Poloniums in Metalle.—«Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien.», IIa, 1927, Bd. 136, S. 65.
182. Starik I. E. Zur Frage der Kolloidaleigenschaften des Poloniums.—«Z. phys. Chem.», 1931, Bd. A-157, S. 269.
183. Orban E. Растворимость нитрата полония в растворах азотной кислоты. — Amer. Rept. MLM-973, 1954.
184. Joliot F. Sur Electrochimique propriétés du Polonium.—«Compt. Rend.», 1929, v. 189, p. 986.
185. Haissinsky M. Le Polonium, Paris, Hermann, 1937.
186. Tamman G. Über das Verhalten des Poloniums bei der Kristallisation von Metallen.—«Z. anorgan. Chem.», 1932, Bd. 205, S. 145.
187. Kershner C., De Sando R. Prometium Polonid Synthesis and Characterization.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1970, v. 32, No 9, p. 2911.
188. Witteman W., Giorgi A. The Preparation and Identification of Some Intermetallic Compounds of Polonium.—«J. Phys. Chem.», 1960, v. 64, № 4, p. 434.

189. Grove G., Jones L., Eichelberger I. Compounds of Polonium.—MLM TID-4500, 1967.
190. Kershner C., De Sando R., Heidelberg R. F. and Steinmeyer R. H. Rare Earth Polonides.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, v. 28, N 8, p. 1581.
191. Крестов Г. А. Термодинамические характеристики некоторых соединений астатина и полония.—«Радиохимия», 1962, т. 4, вып. 6, с. 690.
192. Kershner C., Steinmeyer R. Rare Earth — Polonium.—Symposium research. Mound. Laboratory, June 6—7, 1967, MLM-1163.
193. Steiger R., Miles J. Mass Spectrometric Investigation of the Thermal Stability and Vaporization of LaPo, NdPo, CdPo and DyPo.—«J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1970, v. 32, No 11, p. 3469.
194. Ершова З. В., Прокин Е. С. Взаимодействие полония с гафнием.—«Радиохимия», 1973, т. 4, вып. 2, с. 252.
195. Ершова З. В., Абакумов А. С., Малышев М. Л. Взаимодействие парообразного полония с некоторыми химическими элементами.—«Радиохимия», 1973, т. 15, вып. 5, с. 688—693.
196. Fauble L. G. Fundamental Research.—«Progress Rept.», 1947, sept., p. 1—15.
197. Прокин Е. С., Ершова З. В., Чеботарев Н. Т., Ермолаев Е. Е. Кристаллическая структура полонида иттрия.—«Ж. неорганические материалы», 1974 (в печати).
198. Colomer F. Manuel pratique du Radium. 1926, Editions d'Actualités.
199. Eichelberger J. F., Jordan K. C., Orr S. R., Parks J. K. Calorimetric Determination of the Half-Life of Polonium. Feb. 10, 1953, Decl. Apr. 8, 1953 (AEC-3515; MLM-807). Final report.
200. Ginnings D. C., Ball A. F., Vier D. T. Calorimetric Determination of the Half-Life of Polonium.—«J. Res. Nat. Bur. Standards», 1953, v. 50, p. 75—79.
201. Корлис У., Харви Д. Источники энергии на радиоактивных изотопах. Пер. с англ. М., «Мир», 1967.
202. Guirlet J., Lavie J. Quantite et activite des produits de fission obtenus en France dans les annees a venir compte tenu du developement de l'energie atomique. Conference de Monaco, novembre 1959.
203. Jennings A. S., Proctor J. F., Fernandes L. P. Large Scale Production and Applications of Radioisotopes. DP-1066, vol. III, sec. II, 1966, II — 3 — II — 102.
204. Воронин А. Н., Гвардцители И. Г. и др. Термоэлектрические генераторы с изотопным источником тепла.—В кн.: Тр. Третьей международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964. Т. 15, Нью-Йорк, 1965, с. 176.
205. Пять спутников одной ракетой.—«Известия», № 210, 4.IX—1965; На одной орбите пять «Космосов».—«Правда», № 282, 19.IX—1965.
206. Стенард Дж. Н. Оценка опасности вдыхания радиоактивных веществ при производстве атомной энергии.—В кн.: Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 9. М., Атомиздат, 1959, с. 79.
207. Fredrikson, Eriksson e. a. Изучение миграции продуктов деления по цепочке почва — растение — животное.—В кн.: Тр. Вто-

- рой международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 9. М., Атомиздат, 1959, с. 106.
208. **Herts M. R.** Polonium compound heat sources.— Pat. USA 3.154.501 Filed 2. 07.1963, cl. 252—301.1.
 209. **Lonodier F. D. e. a.** Radioactive heat source.— Pat. USA 3.677.958, 252—301.1. Filed 6.11.1968, № 774597.
 210. **Передвижная лаборатория на Луне «Луноход-1».** Под ред. А. П. Виноградова. М., «Наука», 1971.
 211. **Атом в космосе, на Земле.** Печь «Лунохода-1». — «Известия», № 29 (16647), 3 февраля, 1971 г.
 212. **Печь «Лунохода».** — «Известия», № 54 (17287), 3 марта, 1973 г.
 213. **Applied Isotopics.** — «Applied Atomics», 1972, № 875, p. 4—5; **Test case for a nuclear pacemaker.** — «Business Week», 1972, № 2233, p. 54.
 214. **Путман Дж. Л.** Последние достижения в области использования радиоактивных изотопов для промышленных исследований и контроля технологических процессов (α -радиография). — В кн.: Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 10. М., Атомиздат, 1959, с. 248.
 215. **Рейфел Л.** Методы измерения и контроля, основанные на использовании излучений. — В кн.: Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избранные доклады иностранных ученых. Т. 10. М., Атомиздат, 1959, с. 258.
 216. **Бак М. А., Горшков Г. В., Петржак К. А. и др.** Радоновые нейтронные источники. — «Тр. Радиевого ин-та АН СССР», 1959, т. 9, с. 107—112.
 217. **Ядерные реакторы.** Т. 1. Физика ядерных реакторов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1956. Материалы КАЭ США.
 218. **Немилов Ю. А., Писаревский А. Н.** Изучение γ -спектра Po-Be-нейтронного источника. — «Тр. Радиевого ин-та АН СССР», 1959, т. 9, с. 72—77.
 219. **Джелепов Б. С., Зарянова Л. Н.** Массы легких ядер. — «Успехи физ. наук», 1952, т. 48, с. 465.
 220. **Grace M. A. e. a.** Investigation of the γ -rays from Polonium — «Proc. Phys. Soc.», 1951, v. 64, № 377A, p. 493.
 221. **Gieger E., Broda E.** Emission of Slow Neutrons by a Radium-Beryllium Source. — «Nature», 1951, v. 167, p. 399.
 222. **Curie I. et Joliot F. I.** Production artificielle d'elements radioactifs. II. Preuve chimique de la transmutation des éléments. — «J. Phys. et Radium», 1934, v. 5, p. 153.
 223. **Spinks J., Graham G.** Preparation and characteristics of a polonium-beryllium neutron source. — «J. Res. Nat. Bur. Standards», 1950, v. 28, p. 60.
 224. **Halpern L.** The (α , n) Cross Sections of Beryllium, Magnesium and Aluminium. — «Phys. Rev.», 1949, v. 76, p. 248.
 225. **Curie I., Joliot F., Preiswerk C.** Radioéléments créés par bombardement de neutrons. Nouveau type de radioactivité. — «Compt. rend.», 1934, v. 198, p. 2089.
 226. **Fermi E.** Possible Production of Elements of Atomic Number Higher than 92. — «Nature», 1934, v. 133, p. 898.
 227. **Fermi E.** Künstlich Radioaktivität durch Neutronenbeschießung. — «Ric. Sci. Prog. tech. Econ. naz.», 1934, v. 2 (5), p. 21.

228. **Fermi E. e. a.** Neue mittels Neutronenbeschiessung erzeugte Radioelemente.— «Nuovo cimento», 1934, v. 11, p. 442.
229. **Николаев А. П., Омаров С. С.** Прохождение гамма-излучения Ро- α — Ве-источника с $E=4,43$ Мэв в цилиндрическом канале из графита.— В кн.: Вопросы физики защиты реакторов. М., Атомиздат, 1969, с. 146.
230. **Erbacher O.** Ein neuartiges elektrochemisches Verfahren der Radiochemie.— «Z. phys. Chem.», 1931, Bd A-156, S. 142.
231. **Erbacher O., Phillip K.** Trennung und Reindarstellung von Radium D, Radium E und Polonium (Radium F).— «Z. Phys.», 1928, Bd. 51, S. 309.
232. **Mortensen R. A., Leighton P. A.** Molecular changes Accompanying the Radioactive Transformation of Radium D.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1934, v. 56, p. 2397.
233. **Curie I.** Extraction et purification du dépôt actif à evolution lente du radium.— «J. chim. phys.», 1925, v. 22, p. 471.
234. **Haissinsky M.** Purification et preparation de source très intenses de polonium.— «J. chim. phys.», 1936, v. 33, p. 97.
235. **Хлопин В. Г., Самарцева А. Г.** Изучение химии полония. Некоторые соединены двухвалентного полония.— «Докл. АН СССР», 1934, т. 4, с. 433.
236. **Скłodовская-Кюри М.** Исследования над радиоактивными веществами. Пер. с франц. СПб., 1904.
237. **Cook D. L.** Convenient Source of α -rays.— «J. Chem. Educ.», 1934, v. 11, p. 313.
238. **Paneth F., Hevesy G.** Über die Gewinnung von Polonium.— «Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien», 11a, 1913, Bd. 122, S. 1049.
239. **Erbacher O.** Neuartige elektrochemische Verfahren Radiochemie.— «Naturwissenschaften», 1932, Bd. 20, S. 390.
240. **Marckwald W.** Über das radioaktive Wismuth (Polonium).— «Berichte», 1902, Bd. 35, S. 2285.
241. **Karracher D., Templeton D.** Polonium Isotopes Produced with High Energy Particles.— «Phys. Rev.», 1951, v. 81, p. 510.
242. **Chulz W. W., Schiefelbein G. F., Bruns L. E.** Procédé pour récupérer le polonium-210 du Bismuth. Pat. France 2010096; Method for recovering Polonium-210 from Bismuth Pat. U.S.A. № 3.463.739; Pat. Engl. 1.196.239.
243. **Bouissieres G., Ferradini C.** The Use of Dithisone for the Separation and Purification of Radium D, Radium E and Polonium.— «Ann. chimica», 1950, v. 4, p. 610.
244. **Ishimori T.** The Composition of Polonium Dithizonate.— «Bull. Chem. Soc. Japan», 1954, v. 27, p. 520.
245. **Ishimori T., Sakaduchi H.** Polonium Dithizonate.— «Bull. Chem. Soc. Japan», 1950, v. 71, p. 327.
246. **Hagemann F.** The Isolation Actinium.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1950, v. 72, p. 768.
247. **Bagnall K. W., Robertson D. S.** Solvent Extraction Studies with Polonium.— «J. Chem. Soc.», 1957, p. 509.
248. **Richardson G. L., Schulz W. W.** Dibutyl Carbitol Solvent Extraction of Polonium-210 from Nitric Acid Solutions of Irradiated Bismuth.— «Industr. and Engng Chem. and Process Design and Developm.», 1968, v. 7, № 1, p. 149.
249. **Frierson W., Jones J.** Radioactive Tracers in Paper Partition Chromatography of Inorganic Ions.— «Analyt. Chem.», 1951, v. 23, p. 1447.

250. **Bonét-Maury P.** Sur la vaporisation du polonium.— «Compt. rend.», 1927, v. 184, p. 1376; 1927, v. 185, p. 204; Sur la vaporisation dans le vide du polonium, 1928, v. 187, p. 115; La volatilisation du polonium.— «Ann. Phys.», 1929, v. 11, p. 253.
251. **Hoffer M.** Verdampfungsversuche in Vakuum an Polonium, Radium D und Radium E.— «Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien», 11a, 1935, Bd 144, S. 393.
252. **Endebrook R. W.** Amer. Rep. AECD-4146 (1953) (цит. по [106]).
253. **Hastly R.** Volatilization of Polonium from Bismuth Oxid.— «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1967, v. 29, p. 2679.
254. **Steinmeyer R. H., Kershner C.** Vapor pressure of Polonium Dioxide.— «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1971, v. 33, № 9, p. 2847.
255. **Baltisberger Richard J.** Method of separating Polonium from irradiated Bismuth. Pat. USA, № 3491003, cl. 204—140, C(3) 1970; Concentrating polonium. Pat. Engl № 1107.954.
256. **Curie Maurice** Le Radium et les Radioéléments. Paris, 1925.
257. **Madam Pierre Curie.** Radioactivité, 1935. Paris, Herman et Cie; **Кюри М.** Радиоактивность. Изд. 2-е. М., Физматгиз, 1960.
258. **Pochon M.** Radium recovery from ores.— «Trans. Amer. Inst. Chem. Engng», 1937, v. 33, p. 189.
259. **Dillon I.** (цит. по [21]); Патент США № 2254170, кл. 75—122,5 от 26.08.1941; патент США № 2254169, август 1941; патент Канады № 419186, март 1944; патент Канады № 541302, ноябрь 1941.
- 259a. **Dillon J., Strect J.** Large Scale Extraction of Polonium from Active Lead and Formation of Radioactive Electrode Alloys.— «J. appl. Phys.», 1942, v. 13, p. 189.
260. **Chong C., Prise M.** Spontaneous Deposition of Polonium-210 from Chloride Solution.— «Nucl. Appl. and Technol.», 1970, v. 9, № 5, p. 667.
261. **Большаков К. А. и др.** Опытнo-промышленная станция по очистке лабораторных сточных вод, загрязненных радиоактивными элементами.— В кн.: Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, с. 195.
262. **Claudette Cimetire, Chatenay-Molabry, Jeon Desroches, Molakoff and Claube Routier.** Paris, France. Process of Extraction of Polonium. Pat. USA 3459513; Pat. Engl. 1.109.016; Pat. FRG 1533054.
263. **Старик И. Е. и др.** Изучение комплексообразования полония с ионами хлора и перхлората методом экстракции.— «Радиохимия», 1965, т. 7, № 6, с. 658.
264. **Иофе Б. З., Ющенко А. С.** Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями.— «Вестник МГУ. Химия», 1967, т. 6, с. 20.
265. **Moore, Raymond H.** Polonium Recovery. Patent USA 3.271.320, 6.09—66, cl 252—301.1.
266. **Kamemot Inichiro, Iamagishi Shigeri.** The Behaviour of Polonium Evaporated from fused Salt.— «Bull. Chem. Soc. Japan», 1966, v. 39, № 6, p. 1160.
267. **Kershner C., Ellis R.** Purification of Polonium. Pat. USA № 3544307, cl. 75—84, 30/10—68 r.
268. **Mickels Lloyd Richad e. a.** Apparatus for the distillation of Polonium from Bismuth. Pat. USA 3.618.923.

269. Коновалов Э. Е., Пейзулаев Т. И., Емельянов В. П. Концентрирование полония в висмуте методом зонной плавки. — «Радио-химия», 1967, т. 9, № 2, с. 215.
270. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1962.
271. Цупрун Л. И., Тарытина М. И. Исследование поведения нержавеющей стали IX18H9T в контакте с жидким свинцом, висмутом и их эвтектическим сплавом при температуре 500—600 °С. — В кн.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М., Изд-во АН СССР, 1965, с. 285.
272. Weeks I. R. Liquidus Curves of Nineteen Dilute Binary Alloys of Bismuth. — «Trans. Amer. Soc. Metals.», 1965, v. LVIII, p. 302.
273. Weeks J. R., Klamut C. Y. Liquid metal corrosion mechanisms. — Corrosion of Reactor Materials. V. I. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1962, p. 105.
274. Гуревич Д. Ф. Расчеты и конструирование трубопроводной аппаратуры. М., «Машиностроение», 1968.
275. Андреев П. А. и др. Жидкометаллические теплоносители ядерных реакторов. Л., Судпромгиз, 1959.
276. Жидкометаллические теплоносители. Пер. с англ. Сб. под ред. А. Е. Шейндлина. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
277. Перельман Р. Г. Проектирование и эксплуатация жидкометаллических установок. М., Атомиздат, 1968.
278. Нормы радиационной безопасности. НРБ—69. М., Атомиздат, 1972.
279. Fink R. M. Biological studies with polonium, radium and plutonium. New York—Toronto, 1950.
280. Ермолаева-Маковская А. П. Тезисы докладов на симпозиуме по миграции радиоактивных элементов с наземных биогеоценозов. Л., ЛИРГ, 1968.
281. Литвер Б. Я. и др. Свинец-210 и полоний-210 в приарктических районах восточного Севера. Материалы Научного Комитета ООН по действию атомной радиации. М., Атомиздат, 1969.
282. Holtzman R. B. Natural Levels of Lead-210, Polonium-210 and Radium-226 in Humans and Biota of the Arctic. — «Nature», 1965, v. 210, № 5041, p. 1095.
283. Рамзаев П. В. и др. Всасывание свинца-210 и полония-210 в желудочно-кишечный тракт у крысы и человека. Материалы Научного Комитета ООН по действию атомной радиации. М., Атомиздат, 1973.
284. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72. М., Атомиздат, 1973.
285. Защитная техника. Каталог. МГК ИАЭ СССР, 1964.
286. Петрянов И. В. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М., «Знание», серия хим., 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Распространенность изотопов полония в природе . . .	8
3. Источники образования полония	18
Естественные радиоактивные элементы	19
Накопление изотопов полония в природных условиях . . .	19
Накопление полония в препаратах радия и радона . . .	20
Искусственные радиоактивные элементы	20
Получение ^{210}Po облучением природного висмута нейтронами	21
Облучение тяжелых элементов ускоренными частицами и ионами	21
4. Ядерно-физические свойства изотопов полония	35
5. Взаимодействие α -излучения с веществом	40
Ионизация	48
Тепловые эффекты	53
Радиационно-химическое воздействие α -излучения . . .	54
Радиационные эффекты в твердых телах	55
Радиационное воздействие излучения полония на водные растворы	59
6. Химические свойства полония	70
7. Состояние полония в водных растворах	73
Адсорбционные свойства полония	76
Коллоидная форма полония	80
Гидролиз полония	84
Соосаждение полония	85
Электрохимия полония	89
Химические свойства короткоживущих изотопов полония . . .	99
8. Соединения полония	105
Окислы и гидроокисы	105
Сульфиды, сульфаты, селенаты, хроматы, нитраты	108
Галогениды	112
Гидриды и соединения с гелием	117
9. Металлический полоний	119
Диффузия полония в металлах	124
Растворение металлического полония в кислотах	126

10. Полониды	129
11. Применение полония	142
Радиоизотопные энергетические установки	143
Радиоизотопные тепловые источники	157
Полоний — источник α -излучения	159
Полоний—источник излучения для активационного анализа	160
Нейтронные источники	161
12. Методы выделения полония	171
Электрохимическое и самопроизвольное осаждение	172
Выделение полония органическими экстрагентами	176
Ионный обмен и хроматография	178
Соосаждение	179
Выделение полония возгонкой	179
13. Промышленные методы получения полония	182
Описание технологических процессов	184
Извлечение полония из урановых руд	184
Извлечение полония из облученного висмута	187
Очистка висмута от полония и примесей	197
Аппаратурное оформление процессов получения полония	198
Водно-химические процессы	198
Пирохимические процессы	199
14. Меры предосторожности при работе с полонием	206
15. Единицы измерения активности полония	215
Список литературы	217

Зинаида Васильевна Ершова, Александр Григорьевич Волгин

ПОЛОНИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Редакторы Е. И. Панасенкова и Е. А. Путилова

Художественный редактор А. Т. Кириянов

Переplet художника А. И. Шаварда

Технический редактор Н. А. Власова Корректор М. А. Жарикова

Сдано в набор 4/1 1974 г. Подписано к печати 22/V 1974 г. Т-08844
 Формат 84×108/32 Бумага типографская № 2 Усл. печ. л. 12,18 Уч.-изд. л. 13,2
 Тираж 1 300 экз. Цена 1 р. 53 к. Зак. изд. 70148 Зак. тип. 607

Атомиздат, 103031. Москва, К-31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, М-114, Щлюзовая наб., 10.

**Замеченные опечатки в книге З. В. Ершовой, А. Г. Волгина
„Полоний и его применение“**

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
13	Табл. 5	$г/см^3$	$г/м^3$
17	Табл. 10	Конструкция	Концентрация
54	2 св.	см. в приложении.	см. в табл. 93
99	7 сн.	Энергия атомов отдачи, $Мэв\ 1,265 \cdot 10^6$..., <i>эв</i> $1,265 \cdot 10^4$
118	Табл. 67		
	2-й столбец		
	1-я строка	36	—36
	3-я строка	84	—84
206	24 сн.	1,2 <i>мкюри/год</i>	1,2 <i>мккюри/год</i>
	23 сн.	05, <i>мкюри/год</i>	0,5 <i>мккюри/год</i>

6 279644

33253