

Д. М. ЗИВ

**НОВЫЙ МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛОНИЯ**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 3 XI 1939)

Из числа известных ныне методов выделения полония одним из наиболее употребительных, наряду с извлечением его с помощью серебра<sup>(1)</sup>, можно считать метод, предложенный в 1932 г. О. Ербахером<sup>(2)</sup>. По этому методу извлечение полония достигается вращением платиновой пластинки в растворе, содержащем полоний, при непрерывном пропускании водорода. При этом выделение протекает быстро, дает хороший выход, не ставит ограничений для поверхностной плотности выделяющегося полония и дает удобный способ для последующего приготовления чистого раствора полония. Однако наряду с указанными достоинствами метода следует указать на ряд его недостатков:

1) Для того чтобы выделение полония было практически полным, необходимо производить его в строго замкнутой атмосфере. Малейшее присутствие воздуха сильно понижает эффект. Так, в наших опытах над выделением полония по данному методу при отсутствии строго замкнутой атмосферы водорода выход не превышал 70—80%, в то время как применение водяного затвора в тех же условиях обеспечивало выход в 95—96% при большем его постоянстве. Употребление же затвора в известной степени усложняет процесс выделения полония.

2) Необходимо применение достаточно чистого водорода, ибо в противном случае выход резко снижается и дает большие колебания.

3) Потенциал водородного электрода даже в сильно кислой среде (+0.03 V для 12% HCl), незначительно превышая потенциал  $\text{Bi}/\text{Bi}^{+++}$  при обычной его концентрации в источнике получения полония—растворе  $\text{RaD}$ , не в состоянии воспрепятствовать выделению  $\text{RaE}$  вместе с полонием. Этот факт является весьма нежелательным, как нежелательным является и вынужденное в таких случаях прибавление к раствору висмута.

С целью избежать означенные неудобства как в смысле некоторой сложности и тонкости выполнения, так и в смысле чистоты получаемого препарата (отсутствие  $\text{RaE}$ ), и сохранить при этом основные достоинства приведенного метода мы проделали небольшую работу, направленную к изысканию отвечающего этим требованиям нового метода выделения полония.

Найденный в 1914 г. Хевеши и Панетом<sup>(3)</sup> критический потенциал выделения полония для концентрации его в  $10^{-9} N$  и равный +0.63 V был впоследствии подтвержден многими исследователями<sup>(4-6)</sup>. Приняв валентность полония в кислом растворе равной +2, Хевеши и Панет экстрапо-

ляцией по закону Нернста нашли нормальный потенциал  $Po/Po^{++}$  равным  $+0.85 V$  по водородному электроду. Гайсинский (7), принимая потенциал выделения полония из  $10^{-9}N$  раствора равным  $+0.64 \pm 0.02 V$  и склоняясь к более вероятному значению его валентности в кислых растворах ( $+4$ ), дает величину нормального потенциала  $Po/Po^{++++}$  равной  $+0.77 \pm 0.02 V$  по водородному электроду. Нормальный потенциал  $Po/Po^{++++}$  равен  $+0.226 V$  (8).

Приведенными данными мы руководствовались при выборе наиболее подходящего электрода для выделения полония. Таким электродом оказался хингидронный электрод, потенциал которого в принятой нами среде ( $0.1 N HCl$ ) равен  $+0.65 V$ . Проведенные нами опыты полностью подтвердили правильность нашего выбора и дали возможность выяснить наиболее выгодные условия применения метода.

Почти во всех произведенных нами опытах были приняты следующие условия.

Слегка протравленный последовательным кипячением в смеси концентрированной азотной кислоты и нескольких капель перекиси водорода и соляной кислоты платиновый диск площадью в  $4.5 \text{ см}^2$  вращался со скоростью 160 об/мин в растворе объемом в  $3.5 \text{ см}^3$ . Раствор приготавливался по преимуществу повторным кипячением разбитых эманационных трубок в царской водке, выпариванием досуха полученной вытяжки и растворением «сухого остатка» в  $HCl$ . К  $3 \text{ см}^3$  приготовленного таким образом раствора  $RaD$  прибавлялись  $0.5 \text{ см}^3$   $0.005$  молярного солянокислого раствора хингидрона. По окончании опыта раствор выпаривался на часовом стекле на водяной бане досуха, и активность «сухого остатка» измерялась в обычном  $\alpha$ -электроскопе. Диск помещался на такое же часовое стекло, и измерялась активность обеих его сторон. Количество выделившегося полония выражалось в процентах к сумме активностей диска и остатка. Одно деление электроскопа равно  $1.13 \cdot 10^{-3} \text{ CGSE} = 0.93 \cdot 10^{-6} \text{ mCu}$   $Po = 1.10^{-12}$  мг-ионовполония. Средняя концентрация полония в растворе при средней активности, равной 186.4 дел/мин, равна  $0.54 \cdot 10^{-10}$  моля/л. Ввиду того, что пробег  $\alpha$ -частиц полония равен 3.92 см, а оставшийся после выпаривания слой хингидрона равнялся  $0.12 \text{ мг/см}^2$ , доля поглощенных им  $\alpha$ -частиц была достаточно малой (такой слой хингидрона эквивалентен приблизительно 0.09 см воздуха). И в самом деле, ошибка, проистекающая от этой причины, мала по сравнению с ошибкой опыта (см. табл. 1).

Таблица 1

Состав раствора	Активность «сухого остатка» в дел/мин
Чистый раствор $RaD$ . . . . .	163.5
Чистый раствор $RaD + 3.3$ мг хингидрона . . . . .	169.6
Чистый раствор $RaD$ . . . . .	11.1
Чистый раствор $RaD + 3.3$ мг хингидрона . . . . .	10.4

Проделанные опыты можно разбить на 3 серии, из которых первая выясняет минимальный промежуток времени, необходимый для достижения постоянного процента выделения полония; вторая выясняет влияние температуры; третья указывает на наиболее подходящую кислотность раствора. Основные данные этих опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Серии опытов	Состав раствора	Температура С	Продолжи- тельность вы- кручивания	Сумма $\alpha$ -акт. диска и остат- ка в дел/мин	$\alpha$ -активность остатка в дел/мин	Часть выде- ляющегося Po в %
1	1 серия	RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	Комн.	30 мин.	155.5	5.1	93.7
2		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	45 »	337.4	7.0	93.2
3		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	1 час	428.0	12.1	97.2
4		Po; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	1 »	183.8	4.0	97.8
5		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	3 »	176.5	5.6	93.8
6		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	5 »	173.4	6.0	93.4
7		Po; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	23 »	181.2	3.7	97.8
8	2 серия	RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	3 »	11.3	2.0	82.0
9		Po; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	»	2 »	55.3	9.6	82.7
10		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	45°	3 »	162.0	3.9	97.6
11		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	60°	1 »	203.4	4.4	97.9
12		RaD; 0.1 N HCl; хингидрон . . .	75°	1 »	211.2	6.1	97.1
13		RaD; 1 N HCl; хингидрон . . .	Комн.	1 »	183.5	50.3	72.7
14		RaD; 0.2 N HCl; хингидрон . . .	»	1 »	168.5	4.3	97.5
15		RaD; 0.02 N HCl; хингидрон . . .	»	30 мин.	165.5	10.4	93.7
16	Ag-диск	RaD; 0.1 N HCl . . . . .	Комн.	6 час. + 1 сутки*	206.7	5.2	97.4
17	Ag-диск	Po; 0.1 N HCl . . . . .	»	23 час.	116.5	2.5	97.8

Погрешность опыта равна  $\pm 0.5\%$ .

Из табл. 2 следует:

1) Часть выделяющегося на платиновом диске в присутствии хингидрона полония из раствора кислотностью в 0.1 N HCl и объемом в 3.5 см<sup>3</sup> равна в среднем  $97.3 \pm 0.5\%$  и не дает больших отклонений от этой величины\*\*.

2) Температура раствора (в наших пределах) не оказывает существенного влияния на результат.

3) Принятая в опытах кислотность раствора в 0.1 N является наиболее подходящей.

4) Время, достаточное для достижения постоянного процента выделения полония, равно 30—45 мин.

5) Количество выделяющегося полония на платине в присутствии хингидрона равно количеству полония, выделяющемуся на серебре в тех же условиях, но за более продолжительный промежуток времени.

Отсутствие в табл. 2 графы, касающейся поведения RaE при выделении полония из RaD, объясняется тем, что малые концентрации не давали возможности достаточно точно определять активность RaE на диске (активность RaE=2—2.5 дел/мин при натуральном рассеянии электроскопа в 0.5 дел/мин). Однако последующие опыты с более концентрированными растворами RaD показали, что выделение полония на платине в присут-

\* Диск после вращения в течение 6 час. находился сутки в неподвижном состоянии в растворе.

\*\* При выводе средней величины выделения полония не учитывался опыт 8 ввиду большой относительной ошибки опыта и опыт 9, где выделение производилось из объема в 16.5 см<sup>3</sup> и требовало, повидимому, большего времени.

ствии хингидрона, как правило, не сопровождается заметным выделением  $\text{RaE}$ , в то время как на серебре в тех же условиях выделяется заметное его количество (потенциал  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в наших условиях  $0.1 \text{ N HCl}$  значительно меньше потенциала хингидронного электрода).

В результате выполненной нами работы мы можем сделать ряд дополнительных замечаний.

1) Выделение  $\text{Po}$  на  $\text{Au}$  дает меньший и непостоянный выход. Лишь двукратное извлечение приводит к тем же результатам, что и для  $\text{Pt}$  при однократном выкручивании.

2) Выделение  $\text{Po}$  в присутствии ортотеллуровой кислоты не сопровождается выделением  $\text{Te}$  и дает выход  $\text{Po}$  лишь несколько ниже обычного (89.5%).

3) Выделение  $\text{Po}$  в наших условиях идет до установления равновесия, обусловленного, повидимому, не пересечением потенциалов, а лишь кинетическими причинами. Так, при вращении платинового диска с  $\text{Po}$  в чистой  $\text{HCl}$  переходит в раствор та же часть его в процентах, что и выделяется на  $\text{Pt}$  в обычных опытах.

4) Разработанный нами метод имеет тот недостаток, что приходится загрязнять источник получения  $\text{Po}$  хингидроном. Однако в некоторых случаях, как, например, в медицине, это не имеет значения; затем количество взятого хингидрона можно значительно уменьшить, мало изменив этим электродный потенциал, и, наконец до 99% хингидрона можно удалить простым выпариванием с  $\text{HNO}_3$ .

В заключение выражаю благодарность А. П. Ратнеру за ценные указания, данные мне при выполнении настоящей работы.

Радиовый институт  
Академия Наук СССР  
Ленинград

Поступило  
3 XI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Curie, Journ. chim. phys., **22**, 471 (1925). <sup>2</sup> Erbacher, Naturwissenschaft, H. 22/24 (1932). <sup>3</sup> Hevesy u. Paneth, Ber., **143**, 1619 (1914). <sup>4</sup> Wertenstein, C. R. Soc. Sci., Varsovie, **10**, 771 (1917). <sup>5</sup> Schmidt, Ber., **133**, 755 (1929). <sup>6</sup> Haissinsky, Journ. chim. phys., **30**, 27 (1933). <sup>7</sup> Haissinsky, Report at the Seventeenth General Meeting of the Electrochemical Soc., Octobre, 8, 9 and 10 (1936). <sup>8</sup> Jellenek u. Kuhn, ZS. phys. Chem., **105**, 337 (1923). <sup>9</sup> Бриттон, Водородные ионы, стр. 57 (1936).