

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ТЕХНЕЦИЙ, ПРОМЕТИЙ,
АСТАТИН, ФРАНЦИЙ

Tc Pm

At Fr

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

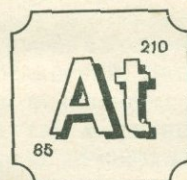
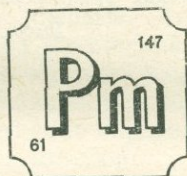
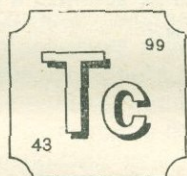
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

543.711

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТЕХНЕЦИЯ, ПРОМЕТИЯ, АСТАТИНА И ФРАНЦИЯ

А. К. Лаврухина, А. А. Поздняков



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва-1966



Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:

И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, А. П. Виноградов,
А. Н. Ермаков, П. Н. Палей, И. В. Тананаяв

Редактор тома
«Аналитическая химия технеция, прометия, астатина и франция»
Викт. И. Спицын

Адрес редколлегии:
Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47а
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобном роде издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий, и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем рассматриваются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических методов. Методы как физические, так и физико-химические и химические излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализов сырья, далее — типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов

определения следов элементов-примесей. Монографии содержат обширную библиографию, доведенную до последних лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химикоз-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений. К составлению монографии привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, бериллию, плутонию; редкоземельным элементам и иттрию; никелю; технецию, прометию, астатину и францию; готовятся к печати монографии по аналитической химии ниобия и тантала, протактиния, галлия.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография посвящена аналитической химии искусственных элементов — технеция, прометия, астатина и франция. Все они были открыты в конце 30-х годов, однако подавляющая часть сведений о их свойствах получена лишь в последнее десятилетие. Быстрое развитие химии этих элементов в последние годы связано не только с усовершенствованием методов их получения, но и возможностью практического применения некоторых из них.

Все четыре элемента не имеют стабильных изотопов и отсутствуют в сколько-нибудь заметных количествах в природе. Среди всех искусственных элементов только Tc, Pm, At и Fr не принадлежат к группе актинидных элементов*. Объединяют их также одинаковые способы ядерного синтеза (ускорители, ядерные реакторы), однотипные методы работы с высокоактивными препаратами и общие радиометрические методы идентификации и определения. Все это и обусловило их объединение в одну монографию, несмотря на большие различия в химических свойствах.

Аналитической химии технеция, прометия, астатина и франция посвящено очень мало обзорной и монографической литературы. Можно указать на серию небольших книг, изданных в 1960—1961 гг. в США и посвященных в основном радиохимическим методам выделения этих элементов (Nuclear Science Series of the National Research Council), на статьи в журнале «Успехи химии» А. К. Лаврухиной (27, 1209, 1958) и А. А. Позднякова (34, 300, 1965) и книгу К. В. Котегова, О. Н. Павлова и В. П. Шведова «Технеций» (1965), в которых, однако, аналитическая химия элементов изложена весьма кратко.

В данной книге сделана попытка обобщить по возможности весь экспериментальный материал, относящийся к аналитической хи-

* Элементы с порядковыми номерами 104 и выше, согласно гипотезе Г. Сиборга, также не должны обладать актинидными свойствами. Однако пока удалось лишь идентифицировать очень короткоживущий изотоп элемента 104, химические свойства которого не изучены.

мии этих элементов. Главы, посвященные технецию и астатину, написаны А. А. Поздняковым, а прометию и францию — А. К. Лаврухиной. Библиография, приложенная к каждой главе, включает работы, опубликованные до 1966 г. Авторы надеются, что книга окажется полезной для научных работников, инженеров и аспирантов, работающих в области аналитической и ядерной химии. Естественно, книга не свободна от недостатков, и авторы будут благодарны читателям за критические замечания.

Авторы приносят глубокую благодарность рецензентам — профессору П. Н. Палею и кандидату химических наук А. Н. Ермакову, а также кандидату химических наук С. С. Родину за помощь в подборе материала по химии астатина и франция и Т. И. Холодковской за помощь в подготовке рукописи.

А в т о р ы

Глава I ТЕХНЕЦИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНЕЦИИ

Открытие и нахождение в природе

Технеций (от греческого слова «technetos» — искусство) — первый искусственно полученный химический элемент. Существование его было предсказано еще в 1869 г. Д. И. Менделеевым [25], который дал ему название экамарганец. Предпринятые в течение последующих 70 лет интенсивные поиски в природе элемента с порядковым номером 43 не привели к положительным результатам. Открытия элементов, претендентов на место экамарганца, — ильмения [168, 169], девия [208, 209], люция [70], ниппония [268] и мазурия [12, 78, 171, 266, 267, 287] оказались ложными.

Неудачные попытки ученых обнаружить технеций в земной коре объясняются отсутствием этого элемента в природе, что связано с наличием у технеция лишь радиоактивных изотопов, периоды полураспада которых намного меньше возраста Земли. Лишь с развитием ядерной физики и радиохимии были созданы условия для открытия и получения технеция. Синтез его впервые осуществлен в 1937 г. при бомбардировке молибдена дейтронами на циклотроне Калифорнийского университета (США) по реакции ${}_{42}\text{Mo}^A(d, n){}_{43}\text{Tc}^{A+1}$ [278]. Из облученного молибдена итальянские ученые Серге и Перрье выделили невесомые (около 10^{-10} г) количества элемента, химические свойства которого оказались подобны свойствам рения [279, 280]. Новому элементу было дано название технеций [281]. Позже были предложены другие ядерные реакции, приводящие к образованию различных изотопов этого элемента. В настоящее время в ядерных реакторах получают технеций в килограммовых количествах [260]. При работе ядерного реактора вместе с другими продуктами деления образуется один из наиболее долгоживущих изотопов технеция — Tc^{99} , выход которого при делении U^{235} на тепловых нейтронах равен приблизительно 6,2%.

После изучения некоторых свойств технеция и получения его эмиссионного спектра вновь начались поиски технеция в природе. Проблема возможного нахождения технеция в природе оставалась в 50-х годах нашего столетия одной из актуальных в геохимии этого элемента [53, 54, 58, 86, 170, 196]. В 1951 г. Мур [255] обнаружила в спектре солнечной атмосферы линии ионизированного технеция. Спустя год Меррилл [239, 240] отметил существование нескольких линий технеция в спектрах некоторых звезд (S- и M-классов). Наличие технеция на звездах подтверждено и другими исследователями [152], причем было установлено, что его количество мало отличается от содержания соседних элементов. Эти факты в сочетании с тем обстоятельством, что наиболее долгоживущий изотоп технеция обладает периодом полураспада лишь $2,6 \cdot 10^6$ лет [85, 198], позволяют предположить, что технеций образуется в результате протекающих на звездах ядерных реакций.

Поискам в земной коре долгоживущих изотопов технеция посвящены работы [53, 54, 58, 86, 170, 172, 204—207, 222, 223, 272, 273]. Показано, что в некоторых минералах технеций присутствует в ничтожно малых количествах. В табл. 1 представлены результаты определения технеция в некоторых природных объектах с использованием различных методов.

Таблица 1

Содержание технеция в некоторых природных объектах [86]

Образец	Метод определения	Содержание Tc, г/кг
MoS ₂ (Клаймак, Колорадо)	Спектральный	$< 4 \cdot 10^{-10}$
MoS ₂ (Невада)	»	$< 1,5 \cdot 10^{-9}$
KReO ₄ (чистый)	»	$< 8 \cdot 10^{-9}$
MoS ₂ (Майами, Аризона)	»	$< 1,8 \cdot 10^{-7}$
	Радиоактивационный	$< 1 \cdot 10^{-9}$
	Спектральный	$< 1,7 \cdot 10^{-9}$
	Радиоактивационный	$8,3 \cdot 10^{-11}$
MoS ₂ (Невада)	»	$1,3 \cdot 10^{-10}$
Осмий-иридиевый концентрат	Спектральный	$< 1,6 \cdot 10^{-8}$
Иттро-танталит (Западная Африка)	Масс-спектрометрический	$< 6 \cdot 10^{-11}$
Железо-никелевый метеорит	Спектральный	$< 4,5 \cdot 10^{-10}$

Этот технеций, по мнению Бойда и сотр. [86], вторичного происхождения и образуется вследствие воздействия на молибден, рутений и ниобий жесткого космического излучения. Технеций в количестве $\sim 10^{-9}$ г был выделен также из урановой смолки [204—207]. В этом случае технеций образуется в результате спонтанного деления U²³⁸. Как было показано в работах [60, 172, 204, 222, 223], в 1 кг урановой смолки (50% U) содержится $2,5 \cdot 10^{-10}$ г Tc⁹⁹ (10,5 расп/мин).

В настоящее время известно 16 изотопов и 6 изомеров технеция с массовыми числами от 92 до 107 и периодом полураспада от нескольких секунд до $2,6 \cdot 10^6$ лет (табл. 2) [6, 16, 26, 322]. Схемы распада радиоактивных ядер и систематика β -распада приведены в работах [7, 9, 138, 215]. Почти все изотопы можно получить при облучении молибдена, ниобия или рутения нейтронами, протонами, дейтронами или α -частицами.

Изотопы с массовыми числами 99—107 образуются также при делении ядер урана, тория или плутония. Четыре из приведенных в табл. 2 изотопов — Tc^{95m} , Tc^{96} , Tc^{97m} и Tc^{99m} используются в качестве меченых атомов при изучении химических свойств технеция. Наиболее доступен для этой цели ядерный изомер Tc^{99m} , образующийся при облучении молибдена нейтронами. Три других изотопа с периодами полураспада от 4 до 90 дней получают при облучении молибдена дейтронами или протонами [55, 110, 251, 340].

Изотопы Tc^{97} , Tc^{98} и Tc^{99} являются долгоживущими (период полураспада более 10^5 лет) и могут быть использованы в весовых количествах для изучения химии технеция. Последний из этих изотопов наиболее доступен, так как образуется при делении ядер U и Pu или при длительном облучении Mo в реакторе.

Несколько работ посвящено изучению ядерных свойств различных изотопов технеция [6, 211, 311, 323, 348]. Для наиболее изученного Tc^{99} спин ядра равен $9/2$, магнитный момент $+5,657$ ядерного магнитона, электрический квадрупольный момент $Q = 0,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Сравнение изомерных переходов в ядрах Tc^{93} , Tc^{95} , Tc^{97} и Tc^{99} позволило сделать вывод о том, что во всех этих ядрах основные состояния отвечают протонным уровням $1 g_{1/2}$, а возбужденные состояния — $2p_{1/2}$. Для изомерного перехода ядра Tc^{99m} наблюдается зависимость константы радиоактивного распада от химического состояния технеция, связанного со структурой электронной оболочки. Как следует из представленной на рис. 1 схемы распада ядра Tc^{99m} [243], в большинстве случаев (98,6%) этот распад происходит двумя ступенями: сначала испускается γ -квант с энергией 2 кэВ , а затем γ -квант с энергией 140 кэВ . Испускаемые при этом γ -кванты с энергией 2 кэВ в сильной степени конвертированы. Вследствие низкой энергии изомерного перехода конверсия происходит

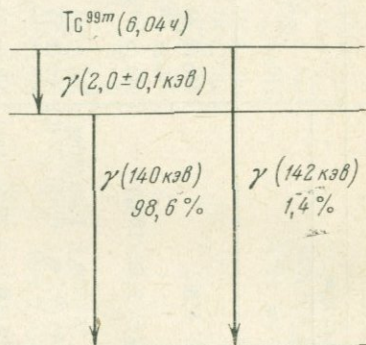


Рис. 1. Схема распада изотопа Tc^{99m}

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, Мэв		Реакция получения
			β	γ	
92	4,3 мин.	β^+ , э.з.*	4,1	1,3	Mo (<i>p,n</i>) Mo (<i>d,2n</i>)
93	43,5 мин.	э.з.** (18%) и.п. (82%)		0,39 (82%); 2,66 (18%)	Mo (<i>d,n</i>) [346]
93	2,7 часа	э.з. (~85%) β^+ (~15%)	0,82 (~13%); 1,67 (~2%)	0,86 (2,6%); 1,35 (60%); 1,49 (30%); 2,03 (0,35%); 2,44 (0,3%); 0,874 (73%)	Mo (<i>d,n</i>) [346] Mo (<i>p,n</i>) Mo (<i>d,2n</i>)
94	52,5 мин.	э.з. (21%) и.п. (24%) β^+ (55%)	0,56 (1%) 2,41 (54%)	1,85 (11%); 2,73 (1%); 3,27 (~1%)	Nb ($\alpha, 3n$) [215, 236, 346]
94	4,9 часа	э.з. (93%) β^+ (7%)	0,9 (2%) 2,41 (5%)	0,705 (100%); 0,846 (72%); 0,874 (100%)	Mo (<i>p,n</i>) Mo (<i>d,2n</i>) [252] Nb ($\alpha, 3n$) [236] Ru $\xrightarrow{\beta^+}$
95 <i>m</i>	60 дней	и.п. (~4%) э.з., β^+ ?	0,477 (<1%) 0,68 (<1%)	0,039 (и.п.) 0,204 (71%) 0,256 (~1%) 0,584 (40%); 0,617 (2%); 0,788 (13%); 0,822 (8%); 0,837 (29%); 1,042 (4%)	Mo (<i>d,2n</i>) [110, 340]

* э. з. — электронный захват.

**и. п. — изомерный переход.

Таблица 2 (продолжение)

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, Мэв		Реакция получения
			β	γ	
95	20 час.	э.з.		0,205 (1%) 0,680 (2%) 0,765 (82%); 0,84 (10,5%); 0,93 (1,7%); 1,06 (4%)	Mo (<i>d,2n</i>) [340, 346]
96 <i>m</i>	52 мин.	и.п.		0,034	Mo (<i>p,n</i>) Mo (<i>d,2n</i>)
96	4,3 дня	э.з.		0,310 (4%) 0,770 (100%) 0,800 (86%); 0,840 (100%); 1,115 (15)	Nb (α, n) Mo (<i>d,2n</i>) [251] Mo (<i>d,n</i>) [251] Mo (<i>p,n</i>) Ru (<i>n,p</i>)
97	90,5 дня	э.з.		0,090; 0,099	Mo (<i>d,2n</i>) [340] Mo (<i>p,n</i>) Ru $\xrightarrow{\text{э.з.}}$ Mo (<i>d,n</i>) [340] Mo (<i>d,2n</i>)
97	2,6·10 ⁶ лет	э.з.			Tc $\xrightarrow{\text{и.п.}}$ [199]
98	1,5·10 ⁶ лет	β^- , γ	0,30	0,74; 0,65	Ru (<i>n,p</i>) [199] Mo (<i>p,n</i>) [84] Mo (<i>d,n</i>)
99 <i>m</i>	6,04 часа	и.п.		0,002 (1,4%); 0,140 (1,4%); 0,142 (98,6%)	Mo $\xrightarrow{\beta^-}$ Ru (<i>n, p</i>) [310] Th (дел.) U (дел.) Mo $\xrightarrow{\beta^-}$

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, Мэв		Реакция получения
			β	γ	
99	$2,12 \cdot 10^5$ лет	β^-	0,292		Tc^{99m} и.п. \rightarrow U (дел.) [155, 190]
100	15,8 сек.	β^-, γ	2,20, 2,88, 3,38	0,542; 0,60; 0,71; 0,81; 0,89; 1,01 1,14; 1,31; 1,49; 1,80	$Tc^{99} (n, \gamma)$ $Mo^{100} (d, 2n)$ $Rh^{103} (n, \alpha)$ [86, 125]
101	14,3 мин.	β^-, γ	1,4	0,307	$Mo (d, n)$ $Ru (\gamma, p)$ $Ru (n, np)$ [148] U (дел.) [149]
102	4,5 мин. (5 сек.)	β^-, γ	~ 2 4,2	0,473 $> 0,662$	$Ru (n, p)$ U (дел.) [148]
103	50 сек.	β^-, γ	2,0; 2,2	0,135; 0,215; 0,350	$Ru (n, np)$ (148) U (дел.) [214, 215]
104	18 мин.	β^-, γ	1,8; 2,4 3,3	0,36; 0,89 2,5; 3,5 4,05	$Mo (d, xn)$ $Ru (d, xn)$ [213, 215] $Ru (n, p)$ [148] U (дел.) $Mo^{104} \beta^- \rightarrow$
105	7,8 мин. 7,7 мин. (10 мин.)	β^-, γ	3,4	0,110	Ru (дел.) [63a] U (дел.) [213] U (дел.) $Mo \beta^- \rightarrow$ [215]
106	37 ± 4 сек.				Ru (дел.) [63a]
107	29 ± 3 сек.				U (дел.) [147] Ru (дел.) [63a]

лишь на слабо связанных электронах внешних оболочек. Поэтому изменения в структуре электронной оболочки влияют на коэффициент внутренней конверсии γ -лучей и тем самым и на период полураспада изомера. Период полураспада Tc^{99m} (металл) равен $6,04 \pm 0,003$ часа, что на 1 сек. больше $T_{1/2}$ в $KTcO_4$ и на 8,6 сек. меньше в Tc_2S_7 .

Подобные изменения происходят и при увеличении давления [65, 286]. Например, при давлении в $1 \cdot 10^5$ атм происходит ускорение распада Tc^{99m} на 0,025% [65]. Влияние физических факторов и химического состояния технеция на распад Tc^{99m} подробно рассмотрено также в работах [8, 95, 132, 317].

Получение долгоживущего изотопа Tc^{99} в весовых количествах осуществляется выделением его из смеси продуктов деления урана или из облученного нейтронами природного молибдена. Первый из этих источников получения технеция является наиболее эффективным и дешевым, так как при делении ядерного горючего образуются изотопы технеция с высокими выходами. Ниже приведены данные [200], характеризующие выход отдельных изотопов технеция при делении U^{235} в реакторе:

	Tc^{99}	Tc^{101}	Tc^{102}	Tc^{103}	Tc^{104}	Tc^{105}	Tc^{107}
Выход, %	6,06	5,6	4,3	3,0	1,8	0,9	0,19

Особенно с большим выходом образуется долгоживущий изотоп Tc^{99} . Высокие выходы Tc^{99} имеют место и в случае деления других делящихся материалов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Выход Tc^{99} при делении ядер U, Pu и Th нейтронами различной энергии [100]

Делящийся изотоп	Нейтроны	Выход, %
U^{233}	Тепловые	4,8
U^{235}	»	6,06
	14 Мэв	5,17
U^{238}	Быстрые	6,3
Pu^{239}	»	5,9
	Тепловые	5,9
Th^{232}	Быстрые	2,7
	8 Мэв	3,1

При длительной работе ядерного реактора технеций накапливается в нем не только за счет деления U^{235} , но и за счет деления образующихся в реакторе значительных количеств Pu^{239} и Pu^{241} . Общее

количество образующегося технеция можно рассчитать по уравнению [15]

$$N = \frac{99 \cdot 10^3 N_0 \sigma_f (1 + \beta) \delta [1 - e^{-(\sigma_c - \sigma_f)\psi t}] e^{-\sigma_f \psi t}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 100 (\sigma_c - \sigma_f)}$$

где N — количество технеция, $мг/кг$ U^{235} ; N_0 — количество ядер U^{235} в 1 $кг$ урана; σ_c , σ_f — сечения захвата и деления U^{235} , соответственно, усредненные по спектру нейтронов реактора; σ_f — сечение захвата Tc^{99} ; β — отношение числа делений Pu^{239} и Pu^{241} к числу делений U^{235} ; δ — выход технеция при делении U^{235} , %; ψt — интегральный поток нейтронов.

По расчетам, согласующимся с результатами анализов отработанных тепловыделяющих элементов Первой атомной электростанции, в реакторе накапливаются значительные количества Tc^{99} . Как следует из рис. 2, уже при 50%-ном выгорании U^{235} образуется около 600 $мг$ Tc^{99} на каждый килограмм U^{235} . Согласно другим данным [163, 164], получение в ядерном реакторе 10 $кг$ Pu приводит к накоплению приблизительно 150 $г$ Tc , а при работе реактора мощностью 10^5 $квт$ образуется в сутки

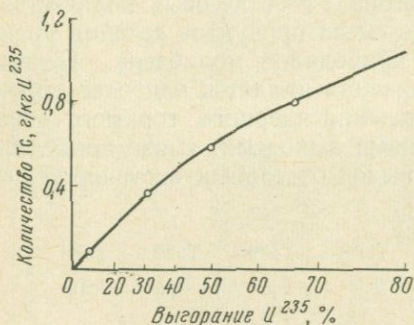


Рис. 2. Зависимость количества образующегося в ядерном реакторе изотопа Tc^{99} от степени выгорания U^{235} [15]

приблизительно 100 $г$ Pu и $2,5$ $г$ Tc . Для оценки накопления технеция в продуктах деления в зависимости от мощности реактора можно применить упрощенную формулу [16]

$$N = 28P \cdot t, \quad (1)$$

где N — количество образовавшегося Tc , $мг$; P — мощность реактора, $Мвт$; t — время работы реактора, дни.

Согласно формуле (1), в реакторе мощностью $2,85 \cdot 10^5$ $квт$ образуется ежедневно около 8 $г$ или ежегодно 3 $кг$ Tc . По данным работы [16], при мощности современных ядерных реакторов $\sim 6 \cdot 10^6$ $квт$ образуются в год десятки килограммов технеция. Ежегодное производство технеция в ядерных реакторах будет непрерывно возрастать и к 1980 г. достигнет, по-видимому, 10 $т$.

Таким образом, развитие атомной энергетики предоставляет широкие возможности для получения технеция в больших количествах. К сожалению, часто значительные количества этого ценного элемента попадают в сбросные растворы при переработке ядерного горючего. В некоторых странах часть таких производственных растворов — отходов атомной промышленности — исполь-

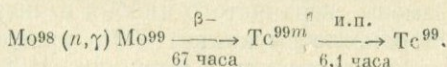
зуется для получения технеция. Содержание технеция в них составляет 5—50 мг/л. Состав сбросных растворов после очистки ядерного горючего в редокс- и пурекс-процессах приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав сбросных растворов, содержащих технеций [82]

Состав раствора	Содержание в растворе	
	Редокс-процесс	Пурекс-процесс
Al(NO ₃) ₃	1,4 М	—
NH ₄ NO ₃	1,9 М	—
Hg(NO ₃) ₂	0,0125 М	—
HNO ₃	—	3,9 М
Cs ¹³⁷	0,87 кюри/л	4,4 кюри/л
Sr ⁹⁰	0,94 кюри/л	4,6 кюри/л
Ru ¹⁰⁶	0,10 кюри/л	9,0 кюри/л
Ce ¹⁴⁴	0,87 кюри/л	88,7 кюри/л
Pm ¹⁴⁶	1,06 кюри/л	17,0 кюри/л
Tc ⁹⁹	6,5 мг/л	41 мг/л
Fe, Ni, Cr	Следы	—

Для получения небольших количеств технеция (граммы или миллиграммы), можно использовать отработанные тепловыделяющие элементы атомных электростанций или облученные в ядерном реакторе препараты урана. Однако вследствие высокого уровня радиации все операции по выделению технеция из таких объектов следует проводить в специальных радиохимических лабораториях с дистанционным управлением. Поэтому небольшие (миллиграммовые) количества технеция получают путем продолжительного облучения молибдена высокой чистоты нейтронами в ядерном реакторе:



После распада Mo⁹⁹ выделение технеция можно производить в обычной радиохимической лаборатории.

Хотя получение технеция из облученного молибдена отличается простотой выделения и не требует специальных лабораторий, этот источник получения не может быть рекомендован для накопления больших количеств Tc⁹⁹. Это обусловлено тем, что сечение реакции Mo⁹⁸ (n, γ) Mo⁹⁹ составляет 0,13 барн, и для получения заметных количеств Tc⁹⁹ необходимо облучать килограммы молибдена в течение продолжительного времени.

По расчетам Бойда, Ларсена и Мотта [88], 5,7 кг металлического молибдена, который облучался в течение года потоком нейтронов $5 \cdot 10^{11}$ нейтрон/см²·сек, содержат 2,8 мг Тс, т. е. всего лишь $5 \cdot 10^{-5}$ %. Облучаемый молибден должен обладать высокой чистотой, особенно в отношении рения. В противном случае необходима очистка технеция от рения, что усложняет переработку молибдена. Кроме того, присутствие даже незначительных примесей в молибдене приводит к высокому уровням радиации вследствие их активации нейтронами, что не позволяет проводить работу в обычных лабораториях. Радиоактивными примесями могут быть Co^{60} , Fe^{59} , Zn^{65} , W^{187} , Sb^{124} , Zr^{95} и др. [2, 19, 46].

Применение технеция

Технеций обладает многими интересными свойствами, которые дают возможность использовать его в различных отраслях науки и техники: ракетной и электронно-вычислительной технике, атомной промышленности и медицине, физических исследованиях и т. д.

В отличие от своего ближайшего аналога — перренат-иона пертехнетат-ион обладает исключительными антикоррозионными свойствами. Детальные исследования антикоррозионного действия ионов типа MeO_4^- показали, что ион TcO_4^- является самым эффективным ингибитором коррозии для железа и стали [14, 42, 98—107, 178, 339]. Например, мягкая сталь, обработанная $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ М раствором KTcO_4 , в течение двух лет не подвергалась коррозии. Антикоррозионное действие иона TcO_4^- также эффективно при температуре 250° С. Это создает благоприятные возможности для применения соединений технеция для защиты от коррозии гомогенных реакторов [91, 108, 109], некоторых частей подводных кораблей и т. д. Механизм ингибирующего действия технеция окончательно еще не выяснен; в настоящее время ведутся интенсивные исследования в этом направлении.

Сверхпроводимость металлического технеция и его сплавов (например, сплава, содержащего 50% Тс и 50% Мо) позволяет использовать его для замены сверхчистого ниобия в инерциальных системах наведения в ракетной технике [300], применять в качестве элемента памяти в электронных машинах [108, 109], а также использовать в установках по термоядерному синтезу для получения магнитного поля высокой напряженности [333].

В последнее время широкое применение в медицинской практике для радиационной диагностики нашел короткоживущий изотоп технеция Tc^{99m} [71, 167, 284, 301, 321, 336]. Последний обладает коротким периодом полураспада ($T_{1/2} = 6,04$ часа), малой энергией γ -излучения (~ 140 кэв) и хорошо коллимируется диагностической аппаратурой.

Применение технеция в научных исследованиях оказалось эффективным для исследования влияния химического и физического состояния изотопа на постоянную распада (см. стр. 9). Tc^{99m} используется для приготовления стандартных источников β -излучения [66, 233]. Предложены методы контроля за выгоранием ядерного горючего в реакторах по накоплению в последнем Tc^{99} [15], а также метод радиоактивационного определения U^{235} по образованию Tc^{99} [176]. Существенное значение имеет технеций и при решении ряда космологических проблем (происхождение химических элементов и Вселенной, деятельность Солнца и звезд [152], выявление природы аномального соотношения изотопов рутения в железных метеоритах [141] и т. д.).

Физиологическое действие технеция

Физиологическое действие технеция изучено еще очень слабо и по этому вопросу число публикаций весьма ограничено [71, 166, 167, 236, 301]. При инъекции он попадает почти во все ткани организма и задерживается желудком, кровью, слюной и особенно щитовидной железой (до 12—24%) [71]. Концентрирование долгоживущего технеция в организме является крайне опасным, так как может привести к поражениям тканей β -излучением. Хотя удельная активность технеция невелика и составляет 17 мкюри/г, сухие препараты этого элемента дают дозу облучения на их поверхности 0,1 р/час·мг [112], что представляет большую радиационную опасность. Следует учитывать также летучесть многих соединений технеция (Tc_2O_7 , $HTcO_4$, хлоридов технеция и т. д.). Поэтому при работе с технецием необходимо обязательно использовать вытяжные шкафы с легкой защитой из стекла (β -частицы Tc^{99} поглощаются экранами из легких элементов) или герметизированные боксы. Данные о химической токсичности технеция отсутствуют.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНЕЦИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Технеций находится в VII группе периодической системы Д. И. Менделеева и является аналогом марганца и рения. По своим химическим и физическим свойствам технеций приближается скорее к рению, чем к марганцу, что является следствием лантанидного сжатия. Атомы технеция в основном (не возбужденном) состоянии имеют электронную конфигурацию $4s^2 4p^6 4d^6 5s$ [211, 342] или $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$ [82, 305] сверх структуры криптона. Последняя структура электронной оболочки аналогична электронным структурам марганца и рения.

Элементарный технеций представляет собой серебристо-серый металл, который, подобно рению, рутению и осмию, кристаллизуется в гексагональной системе с плотной упаковкой. Элементарная ячейка технеция состоит из двух атомов с радиусом $1,358 \text{ \AA}$ [254]. Его кристаллическая структура не претерпевает изменений при давлении до $60\,000 \text{ кг/см}^2$ [90].

При низких температурах технеций обладает сверхпроводимостью. Критическая температура для него является наивысшей из всех критических температур металлов и составляет $11,2^\circ \text{ K}$ (для рения $T_{\text{кр}} = 0,9^\circ \text{ K}$). Правда, в более поздней работе [283] для сверхчистого технеция (99,995%) дается другое значение $T_{\text{кр}}$, равное $8,22^\circ \text{ K}$. Технеций слабо, хотя и значительно сильнее рения, парамагнитен [262]. Основные физические свойства технеция приведены в табл. 5. Сплавы технеция с некоторыми металлами также обладают сверхпроводимостью при сравнительно высоких критических температурах. Сверхпроводимость сплавов технеция с цирконием или ниобием наступает при $9,7$ и $10,5^\circ \text{ K}$ соответственно [121], а сверхпроводимость сплава технеция с молибденом (40% Tc), по данным различных авторов [121, 131], — даже при 15 или $13,4 \pm \pm 0,3^\circ \text{ K}$; это выше критической температуры элементарного технеция и значительно выше температуры аналогичных сплавов рения. Получены разнообразные сплавы технеция и определены типы структур, параметры решеток, примерные зоны существования фаз и т. п. [66, 80, 92, 121, 126, 127, 129—131, 134, 140, 195, 234, 258, 341—345]. В табл. 6 представлены некоторые данные о двойных сплавах технеция. Для приготовления сплавов используют сверхчистый металлический технеций и другие компоненты высокой чистоты.

В основе методов получения металлического технеция лежит электролитическое восстановление или восстановление водородом его сверхчистых соединений (например Tc_2S_7 или NH_4TcO_4). Электролитическое получение металлического технеция описано в работах [44, 68, 88, 134, 146, 278—280, 307]. Флэг и Блейндер [146], по-видимому, впервые выделили на электроде невидимую пленку металлического технеция. В дальнейшем с помощью электролиза были получены миллиграммовые количества этого металла.

Бойд с сотр. [88] исследовали электроосаждение технеция при различных условиях. Они показали, что оптимальное осаждение технеция наблюдается из нейтральных сред, содержащих $10^{-3} \text{ г-ион/л F}^-$. Небольшое количество ионов F^- повышает, по-видимому, перенапряжение водорода и улучшает электроосаждение технеция. Осаждение улучшалось и при замене платинового катода полированным никелевым или медным электродами. Выход не превышал 60—70%.

Эффективное выделение технеция проводили из раствора 2N

Физические и термодинамические константы технеция

Константа	Величина	Литература
Атомный вес	98,8±0,1	[112]
	98,911	[277]
	98,913	[185]
Радиус атома, Å	1,358	[254]
Параметры кристаллической решетки, Å:		
<i>a</i>	2,735	[224]
<i>c</i>	4,391	
Температура плавления, °С	2200±50	[59]
	2257	[325]
Температура кипения, °С	4700	[45]
Энтропия S^{298} твердого Тс, кал/моль·град	7,4±0,2	[82]
Энтропия S^{298} газообразного Тс, кал/моль·град	43,26	[113]
Критическая температура, °К	11,2	[133]
	8,22	[283]
Удельный вес, г/см ³	11,487	[326]
Коэффициент сжимаемости, Мбар ⁻¹	0,27	[286]
Работа выхода электрона, эв	4,4	[242]
Потенциал ионизации, в:		
<i>I</i> ₁	7,23	[144]
<i>I</i> ₂	14,87	
<i>I</i> ₃	31,9	
Магнитная восприимчивость при 25°С, СГС	270·10 ⁻⁶	[262]
Частота ядерного магнитного резонанса для поля 10 ⁻⁴ гаусс, Мгц	9,583	
Основные линии оптического спектра (Å) и их относительные интенсивности (указаны в скобках)	4297,06 (500)	[86, 238, 328]
	4262,26 (400)	
	4238,19 (300)	
	4031,63 (300)	
	3636,10 (400)	
	3466,29 (250)	
Основные линии рентгеновского спектра, Å	$K_{\alpha_1} = 673,57$	[96, 232, 292]
	$K_{\alpha_2} = 677,90$	
	$K_{\beta_{1,3}} = 600,20$	
	$K_{\beta_{2,4}} = 588,99$	
Сечение захвата нейтронов для реакции Тс ⁹⁹ (<i>n</i> , γ), барн	20±5	[77, 86]

Двойные сплавы технеция [16]

Система	Тип кристаллической структуры	Состав сплава, ат. % Tc	Соединения технеция со вторым компонентом	Параметры решетки, А	
				a	c
Sc — Tc	α -Mn	88,5	—	9,509	8,571
Ti — Tc	MnZn ₂	66,7	—	5,223	
Ti — Tc	α -Mn	87,5	—	9,579	
Zr — Tc	α -Mn	85,7	—	3,110	8,655
	MgZn ₂	66,7	—	9,637	
	α -Mn	85,7	—	5,219	
	CsCl	66,7	—	9,603	
	CsCl	50	—	3,270	
Hf — Tc	α -Mn	87,5	—	3,026	8,655
	α -Mn	85,7	—	9,603	
V — Tc	MgZn ₂	66,7	—	3,270	8,655
	CsCl	50,0	—	3,270	
	<i>bbc</i>	10	—	3,026	
	<i>bbc</i>	25	—	3,026	
	<i>bbc</i>	30	—	3,024	
	<i>bbc</i>	40	—	3,023	
	<i>bbc</i>	60	—	3,034	
Nb — Tc	<i>bbc + hcp</i>	75	—	3,034	8,655
	<i>hcp</i>	95	—	3,034	
	<i>bbc</i>	5	—	3,276	
	<i>bbc</i>	10	—	3,244	
	<i>bbc</i>	20	—	3,217	
	<i>bbc</i>	30	—	3,192	
	<i>bbc</i>	40	—	3,170	
	<i>bbc</i>	50	—	3,170	
	<i>bbc + α-Mn</i>	60	—	9,947	
	α -Mn	75	—	9,947	
Ta — Tc	α -Mn	85	—	9,947	4,400
	α -Mn	83,4	—	2,743	
	α -Mn	80,0	—	9,565	
	CsCl	50,0	—	3,172	
Cr — Tc	σ	75	—	9,290	4,846
	σ	60	—	9,217	4,803

Таблица 6 (окончание)

Система	Тип кристаллической структуры	Состав сплава, ат. % Тс	Соединения технеция со вторым компонентом	Параметры решетки, Å	
				a	c
Mo — Tc	σ — β -Tc	75	—		
	σ	70	—	9,509	4,945
	Cr ₃ O	60	—	4,934	
	Cr ₃ O	56	—	4,931	
	Cr ₃ O	53	—	4,942	
W — Tc	σ	75	—	9,479	b = 5,166
Mn — Tc	σ	60	—	9,15	4,80
Fe — Tc	σ	60	—	9,130	4,788
	σ	50	—	9,077	4,756
	σ	40	—	9,010	4,713
Al — Tc	Ni ₂ Al ₃	—	Tc ₂ Al ₃	4,16	5,13
	Моноклинная	—	TcAl ₄	5,1	b = 17,0
	MnAl ₆	—	TcAl ₆	5,58	b = 7,63; 9,00
	WAl ₁₂	—	TcAl ₁₂	7,527	
Zn — Tc	—	—	Zn ₂ Tc ₁₁		
PЗЭ — Tc	MgZn ₂	—	GdTc ₂	5,397	8,883
	MgZn ₂	—	TbTc ₂	5,375	8,843
	MgZn ₂	—	DyTc ₂	5,365	8,830
	MgZn ₂	—	HoTc ₂	5,353	8,813
	MgZn ₂	—	ErTc ₂	5,340	8,792
	MgZn ₂	—	TuTc ₂	5,334	8,775
	MgZn ₂	—	LuTc ₂	5,309	8,847
	MgZn ₂	—	YtTc ₂	5,373	8,847

H₂SO₄ на медном или платиновом электродах при плотности тока 25—30 ма/см² [134]. При этом осаждается пленка металлического технеция толщиной 5 мг/см². Более полного выделения технеция достигают добавлением в раствор H₂O₂ для окисления получающегося при электролизе TcO₂.

Металлический технеций выделяется и на ртутном катоде, образуя соответствующую амальгаму [88, 307]. Однако в этом случае, так же как и при электролизе, вместе с металлом выделяется двуокись технеция. Поэтому после электролитического осаждения технеция проводят иногда дополнительное восстановление его водородом [66].

Методы, основанные на восстановлении семивалентного технеция водородом, более надежны и эффективны для целей получения чистого металла. При использовании в качестве исходного соединения пертехнетата аммония, получающегося при растворении Tc₂S₇,

в смеси NH_4OH и H_2O_2 восстановление проводят в две стадии: вначале восстанавливают технеций водородом до TcO_2 при $200\text{--}225^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, а затем при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа до металла [112]. Одновременно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ возгоняется и удаляется. Содержание примесей (Na, Mo, Mg и Si) в металле составляет менее $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Эффективный метод получения металлического технеция основан на пиролизном разложении гексахлоротехнетата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TcCl}_6$ [120]. Это соединение разлагается без плавления в атмосфере азота при температуре красного каления с образованием порошка металлического технеция.

В случае использования Tc_2S_7 [153] восстановление водородом проводят при 1100°C , однако образцы технеция при этом содержат серу [253, 254].

Металлический технеций не изменяется в сухом воздухе [289], но во влажном медленно тускнеет [112]. Он растворяется в минеральных кислотах, являющихся окислителями: HNO_3 , конц. H_2SO_4 и царской водке, а также в щелочном или нейтральном растворах H_2O_2 [120] и бромной воде [118]. Ранее, однако, сообщалось о нерастворимости технеция в растворах H_2O_2 [153]. По-видимому, в этом случае на растворение технеция существенное влияние оказывает состояние поверхности металла и наличие примесей. В конц. HCl металлический технеций не растворяется. Однако в работе [44] установлено незначительное растворение металла ($\sim 5\%$) в HCl , что, по-видимому, обусловлено скорее растворением окисной пленки, присутствующей на поверхности металлического технеция. Металлический технеций не реагирует также и с хлорной кислотой [44].

Соединения технеция

Металлический технеций при температуре 400°C взаимодействует с фтором и хлором с образованием гексафторида, гексахлорида и тетрахлорида технеция [117, 313]. При более высокой температуре ($700\text{--}1100^\circ\text{C}$) технеций реагирует с углеродом с образованием карбида TcC [336].

В кислороде при температуре 500°C технеций сгорает с образованием высшего окисла Tc_2O_7 [83, 89, 318]. При комнатной температуре Tc_2O_7 представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и диоксане. Кристаллы чрезвычайно гигроскопичны и на воздухе расплываются с образованием красной жидкости. Температура плавления Tc_2O_7 $119,5^\circ\text{C}$, а температура кипения $310,5^\circ\text{C}$. Значения давления насыщенного пара Tc_2O_7 при различных температурах приведены ниже [319]:

Температура, $^\circ\text{C}$	100,5	123,6	173,2	237,9	310,5
Давление, мм рт. ст.	0,1	1	10	100	760

Зависимость давления пара Tc_2O_7 от температуры выражается следующими уравнениями [319]:

$$\text{для твердой } Tc_2O_7: \lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 18,279 - \frac{7205}{T} \pm 8\%;$$

$$\text{для жидкой } Tc_2O_7: \lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 8,999 - \frac{3571}{T} \pm 1\%.$$

Tc_2O_7 является более сильным окислителем, чем Re_2O_7 . Она, например, легко восстанавливается парами органических веществ, а также вакуумной смазкой кранов [16].

При растворении Tc_2O_7 в воде получается раствор, цвет которого изменяется при увеличении концентрации технеция от бесцветного до желтого и далее темно-красного. В водном растворе существует технециевая кислота, которая при выпаривании раствора превращается в безводный гидрат состава $Tc_2O_7 \cdot H_2O$ [83]. Технециевая кислота является довольно сильной одноосновной кислотой и может быть оттитрована с индикаторами, применяемыми в ацидиметрии [83, 262]. Константа диссоциации технециевой кислоты при $25,4^\circ C$ равна $0,5 \pm 0,2$ [293].

Давление пара $HTcO_4$ и ее водных растворов вычисляются по следующим уравнениям [319]:

$$\text{для твердой } HTcO_4: \lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 8,207 - \frac{2395}{T} \pm 1\%;$$

$$\text{для насыщенного раствора } HTcO_4: \lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 8,201 - \frac{2375}{T} \pm 2\%.$$

В чистом виде получены следующие соли технециевой кислоты: NH_4TcO_4 , $KTcO_4$, $RbTcO_4$, $CsTcO_4$, $LiTcO_4$, $AgTcO_4$, $TlTcO_4$, $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ и пертехнетат нитрона. Эти соли изоморфны с соответствующими солями ренийевой кислоты. Типы и параметры кристаллических решеток пертехнетатов представлены в табл. 7.

Почти все эти соединения находят применение в аналитической химии. Наиболее часто имеют дело с пертехнетатом аммония, получающимся при растворении сульфида технеция в смеси NH_4OH и H_2O_2 . При выпаривании раствора выделяются кристаллы NH_4TcO_4 , устойчивые во влажном воздухе и к нагреванию до $100^\circ C$ в течение нескольких часов. При прокаливании NH_4TcO_4 разлагается с образованием черной двуокиси TcO_2 . При нагревании в вакууме очень чистый NH_4TcO_4 возгоняется без заметного разложения.

Масс-спектрометрическое изучение осколков NH_4TcO_4 , образующихся при электронной бомбардировке этого соединения при повышенной температуре, показало [82], что осколки представляют собой положительно заряженные ионы, количество которых уменьшается в следующей последовательности: $Tc_2O_7^+ > TcO_4^+ > TcO_3^+ > TcO_2^+ > TcO^+ > Tc_2O_5^+ > Tc_2O_6^+ > Tc_2O_4^+$.

Кристаллические структуры пертехнетатов

Соединение	Структура	Параметры решетки, Å			Плотность, г/см ³	Литература
		a	b	c		
NH ₄ TcO ₄	Тетрагональная	5,790	—	13,310	2,73	[93, 237]
NaTcO ₄	»	5,339	—	11,869	3,4	[275, 303]
KTcO ₄	»	5,654	—	13,030	—	[93, 237]
RbTcO ₄	»	5,319	—	11,875	—	[93, 202]
CsTcO ₄	Орторомбическая	5,718	5,918	14,304	—	[202, 237, 303]
AgTcO ₄	Тетрагональная	5,319	—	11,875	5,1	[93, 303]
TlTcO ₄	Орторомбическая	5,501	5,747	13,45	—	[202]

Другим устойчивым кислородным соединением технеция является двуокись технеция TcO₂. Она не образуется при взаимодействии металлического технеция с кислородом, однако может быть легко получена электролизом [291], прокаливанием или восстановлением цинком и другими восстановителями пертехнетатов [262, 319], а также гидролизом K₂TcCl₆ [262]. Безводная TcO₂ кристаллизуется по типу MoO₂. Ее плотность составляет 6,9 г/см³. TcO₂ значительно менее летуча, чем Tc₂O₇ [231].

Двуокись технеция устойчива на воздухе при обычной температуре, но легко окисляется кислородом и другими окислителями до Tc₂O₇. При растворении гидратированной двуокиси TcO₂·2H₂O в концентрированных растворах NaOH или KOH образуется ион Tc(OH)₆²⁻ [118]. Попытки получить окислы шести- и трехвалентного технеция TcO₃ и Tc₂O₃ не увенчались успехом [154, 262, 319].

Технеций образует два сульфида Tc₂S₇ и TcS₂ [57, 82, 88, 153, 280, 294] и разнообразные галоидные и оксигалоидные соединения [116, 117, 120, 136, 217, 219, 262, 313, 314].

TcF₆ — вещество золотисто-желтого цвета. Температура плавления 33,4° С, температура кипения 55,3° С. Соединение устойчиво при хранении в закрытом никелевом или пирексовом сосудах. В щелочных растворах гидролизуетсся с образованием TcO₂ и TcO₄⁻ [313].

TcO₃F — вещество желтого цвета. Температура плавления 18,3° С, температура кипения 100° С. Соединение устойчиво при комнатной температуре в сосудах из никеля или монеля, в воде гидролизуетсся с образованием HTcO₄ и HF [314].

TcCl₆ — вещество темно-зеленого цвета, легкоплавкое. В щелочном растворе гидролизуетсся с образованием TcO₂ и TcO₄⁻ в соотношении 1 : 2. Неустойчиво при комнатной температуре и разлагается до TcCl₄ [117].

$TcCl_4$ представляет кроваво-красные кристаллы, сублимирующие в струе Cl_2 . В конц. HCl образует комплексный анион $TcCl_6^{2-}$. С α -кислотой образует TcO_3Cl [117, 217, 219].

TcO_3Cl получают при взаимодействии раствора $KTcO_4$ в 18 M H_2SO_4 с 12 M HCl . Соединение растворимо в $CHCl_3$, CCl_4 и гексане. В чистом виде оксихлорид технеция не выделен [120].

Некоторые термодинамические константы соединений технеция приведены в табл. 8.

Таблица 8

Термодинамические константы соединений технеция при 298, 16°K [82]

Соединение	Молярная теплота образования ΔH° , ккал/моль	Энтропия S_0 , кал/моль·град	Свободная энтальпия ΔG° , ккал/моль
TcO_2	103,7±2,0	14,9±0,5	91,4±2,0
TcO_3	129,0±5,0	17,3±0,6	110,2±5,0
Tc_2O_7	266,1±2,6	45,8±2,0	224,1±2,6
$HTcO_4$	167,4±1,3	33,3±2,0	141,3±1,3
TcO_4^- (в растворе)	137,0±1,3	46,0±0,1	150,6±1,3
$KTcO_4$	242,5±1,5	39,74±0,10	219,0±1,5
K_2TcCl_6	—	79,5±1,0	—

При взаимодействии различных соединений технеция (III, IV, V, VI, VII) с Na_2O и Li_2O образуются тройные окислы [197, 203].

Получены металлорганические соединения технеция. Из облученного нейтронами $Mo(C_6H_6)_2$ образуется при β^- -распаде Mo^{99} комплексный катион дибензола технеция $[(C_6H_6)_2Tc]^+$, в котором технеций, по-видимому, одновалентен [72, 73]. Катион устойчив на воздухе, в растворах кислот (2N) и различных электролитах. Аналогичным образом можно получить из соединения $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ циклопентадиенилтрикарбонил технеция $C_5H_5Tc^{99}(CO)_3$ [74, 270, 271]. Это соединение бесцветно и аналогично соответствующему соединению рения.

При взаимодействии $TcCl_4$ с раствором циклопентадиенила натрия в тетрагидрофуране образуются золотисто-желтые кристаллы бис-дициклопентадиенилтехнеция $[(C_5H_5)_2Tc]_2$, которые неустойчивы на воздухе и плавятся при 155° C [183]. Соединение не разлагается водой при комнатной температуре и растворяется в 10%-ном растворе тетрагидрофурана.

Интенсивно изучаются [137, 150, 173—175, 347] карбонил технеция $Tc_2(CO)_{10}$ и его производные. В этих соединениях технеций одновалентен или нейтрален. Получается карбонил технеция при

взаимодействии Tc_2O_7 или TcO_2 с CO при температуре $220-275^\circ C$ и давлении $250-400$ атм [173, 174]. Карбонил технеция представляет собой нерастворимые в воде кристаллы, сублимирующиеся в вакууме и медленно разлагающиеся на воздухе. Инфракрасные спектры этого соединения аналогичны соответствующим соединениям рения и марганца и обусловлены связями $Tc-O$, $Tc=O$ и $C \equiv O$ [137, 150, 174, 175]. Карбонил технеция в растворе CCl_4 реагирует с галоидами — хлором, бромом и иодом с образованием пента- и тетракарбониллов $Tc(CO)_5$ Г, $[Tc(CO)_4Г]_2$. Нагревание при $100^\circ C$ пентакарбонилгалогенидов приводит к образованию димерных тетракарбонилгалогенидов. Галогенидные производные карбонила плохо растворимы в воде, причем наиболее растворимыми соединениями являются производные иода. Азотная кислота окисляет карбонилгалогениды до иона TcO_4^- .

Флосс и Гроссе [151] синтезировали гидрид технеция, которому по аналогии с гидридом рения был приписан состав $[TcH_4] \cdot xH_2O$. По данным других авторов [218], гидриду технеция соответствует формула $K_2[TcH_8]$. Соединение можно получить при восстановлении $KTcO_4$ раствором калия в этилендиаминае.

Поведение ионов технеция в водных растворах

Для технеция, так же как и для рения, установлено наличие валентных состояний от $+7$ до -1 . Наиболее устойчивыми являются семи- и в меньшей степени четырехвалентное состояния. Другие валентности технеция проявляются главным образом в его комплексных соединениях.

Семивалентному состоянию технеция в растворах отвечает ион TcO_4^- . Последний образуется при растворении металлического технеция в царской водке и азотной кислоте, а также при обработке растворов, содержащих разновалентные ионы технеция, окислителями (H_2O_2 , Cl_2 , Se (IV), HNO_3 и т. д.). Вследствие лантанидного сжатия ионные радиусы Tc^{7+} и Re^{7+} практически равны и составляют $0,56$ А [50], в то время как ионный радиус Mn^{7+} равен $0,46$ А. Важным следствием этого является, как уже отмечалось, приближение технеция по свойствам к рению, а не к марганцу, и близкое сходство в поведении ионов TcO_4^- и ReO_4^- (в тетраэдрических TcO_4^- и ReO_4^- межатомные расстояния $Tc-O$ и $Re-O$ равны соответственно $1,75$ и $1,97$ А [111]). Характеристика некоторых физико-химических свойств иона TcO_4^- приведена в табл. 9. Ионизационный потенциал Tc (VII) (95 эв) имеет промежуточное значение между потенциалами Mn (VII) (122 эв) и Re (VII) (79 эв). Окислительный потенциал пары TcO_2/TcO_4^- в кислом водном растворе также занимает промежуточное положение между соответствующими

потенциалами марганца и рения. Это следует из приведенных ниже схем [82, 162]:

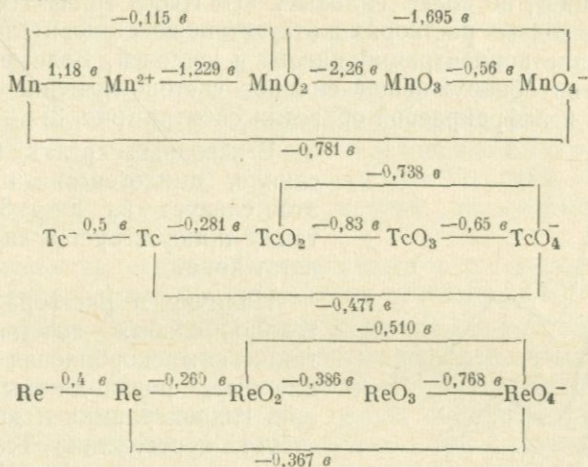


Таблица 9

Физико-химические свойства иона TcO_4^- и его соединений

Константа	Величина	Литература
Радиус сольватированного иона TcO_4^- , Å	4,6	[48, 319]
Коэффициент диффузии иона TcO_4^- при 25°C , $\text{см}^2/\text{сек}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	[306]
Число переноса иона TcO_4^- при 18°C в растворе NaTcO_4	0,537	[16, 48]
в растворе KTcO_4	0,4	[16, 48]
Степень диссоциации $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} N$ растворов NaTcO_4 и KTcO_4	~ 1	[16, 48, 319]
Константа диссоциации KTcO_4 при 25°C	0,122	[48]
	0,129	[319]
Эквивалентная электропроводность раствора KTcO_4 , $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$	115,7	[48]
Коэффициент молярного погашения иона TcO_4^- в водных растворах:		
при 247 мМК	6200	[82, 83, 294]
при 289 мМК	2340	
Растворимость в воде при 20°C , г/100 мл раствора:		
KTcO_4	2,43 *	[93, 202, 237, 275, 303]
RbTcO_4	1,467	
AgTcO_4	0,563	
CsTcO_4	0,412	
TlTcO_4	0,072	

* 2,43 г/100 г раствора.

Поэтому ион TcO_4^- проявляет более слабые окислительные свойства, чем MnO_4^- , но более сильные, чем ReO_4^- . Ионы TcO_4^- и ReO_4^- устойчивы в водных растворах в отсутствие восстановителей в широком интервале концентраций кислот и щелочей. Водные растворы пертехнетатов обнаруживают сильное светопоглощение в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (рис. 3).

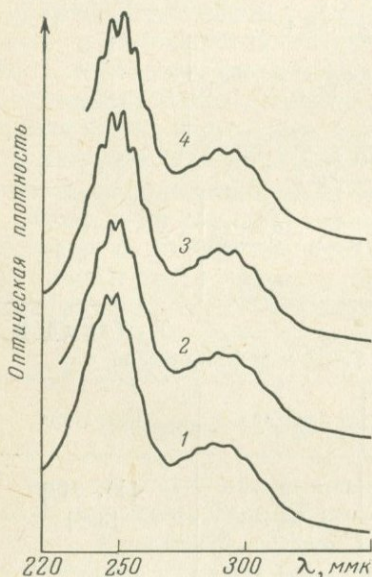


Рис. 3. Спектры светопоглощения растворов иона TcO_4^- [87]

1 — вода; 2 — циклогексанол; 3 — 0,1 М раствор три-*n*-октилфосфиноксида в циклогексаноне; 4 — 0,1 М раствор три-*n*-октиламина в циклогексаноне

В неводных средах (циклогексаноле, циклогексане и др.), как это следует из рис. 3, $Tc(VII)$ также присутствует в виде пертехнетат-иона.

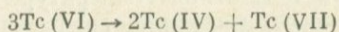
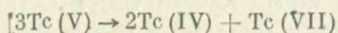
Наличие в растворах сравнительно слабых восстановителей, таких, как аскорбиновая и соляная кислоты, роданид-ионы, гидразин, гидроксилламин и др., способствует переводению $Tc(VII)$ (но, как правило, не $Re(VII)$) в более низкие валентные состояния: 6, 5, 4 [37, 39, 44, 51, 57, 123, 298]. Технеций в этих степенях окисления существует в растворах в основном в виде комплексных ионов. Так, в растворах >6 М HCl ион TcO_4^- восстанавливается вначале до $Tc(V)$ или $Tc(VI)$, а затем до $Tc(IV)$ с образованием комплексного иона гексахлортехнетата $TcCl_6^{2-}$ [5, 37, 39, 82, 194]. Растворы этого соединения окрашены в желтый цвет. Четырехвалентное состояние технеция, особенно в комплексных хлорокомплексах, достаточно устойчиво. Ион $TcCl_6^{2-}$ получается также при обработке

солянокислых растворов технеция металлическим цинком, $SnCl_2$ или KJ [39, 57, 298]. Он устойчив в соляной кислоте с концентрацией вплоть до 1 М, но постепенно гидролизуеться при уменьшении концентрации HCl . В нейтральных растворах гидролиз протекает быстро и нацело. В щелочных и нейтральных средах существуют, по-видимому, комплексные анионы четырехвалентного технеция типа $[Tc(OH)_6]^{2-}$. По мнению Бойда [82], в растворах вообще отсутствуют положительно заряженные ионы четырехвалентного технеция, такие, как $Tc(OH)^{3+}$, TcO^{2+} , TcO_2OH^+ , а существуют лишь комплексные анионы.

В солянокислых растворах в присутствии аскорбиновой кислоты Тс(VII) восстанавливается до четырехвалентного состояния с образованием, по-видимому, комплекса Тс(IV) с аскорбиновой кислотой [298]. Тс(IV) окисляется до Тс(VII) при помощи HNO_3 , H_2O_2 , Cl_2 , Се(IV) и MnO_4^- , а в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах также кислородом воздуха, причем гексахлоротехнетаты более устойчивы к действию кислорода воздуха, чем кислородные соединения четырехвалентного технеция. В общем четырехвалентное состояние менее характерно для технеция, чем семивалентное, однако оно устойчивее других валентных состояний [57, 82, 219].

В слабокислых растворах пертехнетата в присутствии гидразина или гидроксилamina при нагревании раствора до 90°C образуется, по-видимому, ион TcO_4^{2-} [44], в котором технеций находится в шестивалентном состоянии. При продолжительном нагревании происходит дальнейшее восстановление Тс(VI) до Тс(IV). Шестивалентное состояние технеция образуется, очевидно, и в щелочной среде при действии на раствор пертехнетатов гидразина [3, 44]. В солянокислых растворах в присутствии роданид-иона Тс(VII) восстанавливается до Тс(V) с образованием роданидного комплекса технеция. Для ускорения реакции целесообразно применять восстановители, такие, как гидразин и аскорбиновая кислота (ион SCN^- медленно восстанавливает технеций).

Соединения пяти- и шестивалентного технеция в растворе проявляют склонность к диспропорционированию по схеме



Трехвалентное состояние технеция в растворах получено путем кулонометрического титрования Тс(VII) в буферном фосфатном растворе при pH 7 [245] и при восстановлении в кислых растворах пертехнетата на ртутном катоде [295]. Спектрофотометрическое изучение растворов Тс(III) показало наличие полос поглощения при 400 и 750 мкм [245]. Растворы трехвалентного технеция окрашены в желто-зеленый цвет. Под действием кислорода воздуха Тс(III) быстро окисляется до Тс(VII).

При распаде Mo^{99} в щелочном растворе образуется Tc^{99m} в нескольких валентных формах, что, по-видимому, обусловлено радиационными эффектами. Методами соосаждения и экстракции установлено [261], что в этом случае преобладает ион TcO_4^- (~80%), и в меньшей степени образуются Тс(V) и Тс(VI). Поэтому при выделении изомера Tc^{99m} из облученного молибдена в раствор необходимо добавлять сильные окислители (H_2O_2 , Br_2) с целью перевода низших валентных форм технеция в TcO_4^- .

Интересно поведение четырехвалентного технеция в слабокислых и щелочных растворах, облученных γ -лучами высокой интен-

сивности [226]. Тс (IV) под действием γ -излучения окисляется до семивалентного состояния с образованием иона TcO_4^- . На рис. 4 показано влияние дозы излучения на рост концентрации окисленной формы. Следует отметить, что Мп (IV) в отличие от Тс (IV) восстанавливается в аналогичных условиях.

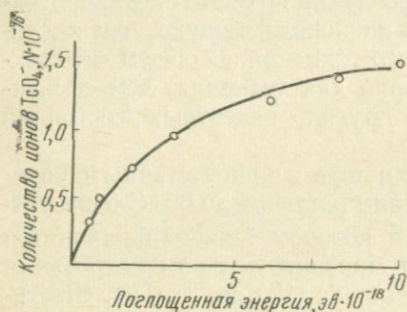


Рис. 4. Окисление Тс(IV) под действием γ -излучения в растворе NaOH [226]

Концентрация технеция $5 \cdot 10^{-5}$ М

$\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрированных растворах соответствующих галогеноводородных кислотах или в непосредственном восстановлении иона TcO_4^- этими кислотами. Восстановление иона TcO_4^- соляной кислотой при комнатной температуре до иона TcCl_6^{2-} происходит очень медленно, однако кипячение раствора в течение 1 часа или добавление ионов J^- или H_3PO_2 ускоряет восстановление [37, 57, 82, 262, 269].

Следует заметить, что скорости восстановления следовых и миллиграммовых количеств технеция в конц. HCl заметно отличаются: продолжительность восстановления следовых количеств технеция в кипящей HCl составляет 50—60 мин. [3, 37, 57], в то время как восстановление весовых количеств технеция протекает значительно медленнее [269]. Гексабромотехнетат- и гексаиодотехнетат-ионы могут быть получены также из гексахлоротехнетата выпариванием с HBr или HI соответственно [128].

Гексафторотехнетат калия K_2TcF_6 — соединение розового цвета со структурой типа $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ получают сплавлением $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{TcBr}_6]$ с $\text{KF} \cdot \text{HF}$ [120, 309]. Ион TcF_6^{2-} устойчив в водных растворах в широком интервале pH, гидролизует в сильнощелочных растворах при нагревании.

Соли натрия и аммония хорошо растворимы в воде. Растворимость $\text{K}_2[\text{TcF}_6]$ при комнатной температуре составляет 1,5 г на 100 г воды.

Как уже отмечалось, комплексобразование технеция с различными лигандами ведет к существенной стабилизации его низших валентных состояний. Тс (IV) образует, кроме уже упомянутого иона TcCl_6^{2-} , подобные комплексные анионы и с другими галогеноводородными кислотами.

Галогидные комплексы технеция (IV). Общий метод получения комплексных соединений этого типа, за исключением комплексного иона TcF_6^{2-} , заключается в растворении гидратированной двуокиси технеция

$K_2 [TcCl_6]$ образует золотисто-желтые кристаллы структуры типа $K_2 [PtCl_6]$. Ион $TcCl_6^{2-}$ устойчив только в достаточно концентрированных растворах кислот [3, 30, 82, 262].

Гексабромотехнетат калия $K_2 [TcBr_6]$ — соединение темно-красного цвета, аналогичное по свойствам $K_2 [TcCl_6]$ [128].

Свойства $K_2 [TcJ_6]$, образующего кристаллы черного цвета с моноклинной структурой, малоизучены [128]. Все описанные выше соединения изоморфны соответствующим солям Re (IV) [57, 82, 120, 128, 259, 262, 309]. Свободные кислоты типа $HTcJ_6$ удобно получать пропусканием соответствующих солей натрия или калия через катионит.

Галоидные комплексы технеция (V). Получены и выделены в чистом виде галоидные соли птивалентного технеция [136]. Путем восстановления иона $TcCl_6^{2-}$ металлическим цинком в конц. HCl выделены соединения типа $Y [Tc_2Cl_8]$ [135].

Кроме гексагалогенотехнетатов, синтезировано большое число различных комплексных соединений технеция, находящегося в низшем валентном состоянии. Многие из них нашли применение в аналитической химии и будут рассмотрены в разделе, посвященном спектрофотометрическому определению технеция. Краткие сведения о других комплексных соединениях технеция излагаются ниже.

Диарсинаты технеция (II), (III) и (V). Обработывая при кипячении водноспиртовой солянокислый раствор $K_2 TcCl_6$ избытком диарсина (*o*-фениленбисдиметиларсина) получают комплексное соединение технеция (III) с диарсином — $[TcR_2Cl_2]Cl$ (R — диарсин) оранжевого цвета [142, 143]. Соединения этого типа получены и для других галоидов: красный комплекс $[TcR_2Br_2]Br$ и темно-красный — $[TcR_2I_2]I \cdot I_2$. В этих комплексах валентное состояние технеция более устойчиво, чем в соответствующих комплексах трехвалентного рения. Например, ион Ce^{4+} окисляет рений в подобных соединениях, в то время как технеций остается без изменения. Обработывая диарсинаты технеция (III) SO_2 или подвергая их кипячению со спиртом, можно получить соответствующие комплексы технеция с диарсином, в которых металл находится в двухвалентном состоянии: желтый комплекс $[TcR_2Cl_2]$, $[TcR_2Br_2]$ и коричневый $[TcR_2I_2]$.

При окислении комплекса оранжевого цвета $[TcR_2Cl_2]Cl$ газобразным хлором получается окрашенный в коричневый цвет комплекс птивалентного технеция $[TcR_2Cl_4]Cl$, который может быть вновь превращен в исходное соединение под действием $TiCl_3$ [143].

Комплексные соединения технеция с диарсином пока еще мало изучены. Молярные коэффициенты погашения их растворов невелики и колеблются в интервале 3000—5700, что препятствует использованию этих комплексов в спектрофотометрии.

Цианидные комплексы технеция. В настоящее время получено несколько цианидных комплексов технеция. При растворении

гидратированной двуокиси технеция или гексахлоротехнетата калия в 1 М щелочном растворе цианида калия получается комплексный анион $[\text{TcO}(\text{OH})(\text{CN})_4]^{3-}$ желтого цвета, который осаждается из раствора в виде темно-коричневой соли таллия $\text{Tl}_3[\text{TcO}(\text{OH})(\text{CN})_4]$ или $\text{Tl}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$ [302, 307]. В этих соединениях технеций находится в четырехвалентном состоянии. Рений в аналогичных условиях образует комплексный анион $[\text{Re}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$, где центральный атом пятивалентен.

Растворы, содержащие ион $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$, имеют молярный коэффициент погашения 444 000 при 380 мкм, что делает его перспективным для чувствительного определения технеция ($\sim 0,1$ мкг/мл). Константа нестойкости этого комплексного соединения $K = (1,3 \pm \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$. В присутствии кислот и окисляющих агентов комплекс разрушается, что затрудняет его применение в аналитической химии.

При восстановлении TcO_4^- или $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ амальгамой калия в присутствии KCN можно получить оливково-зеленый комплекс одновалентного технеция $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{5-}$ [304, 307, 308]. Была выделена его калиевая соль $\text{K}_6\text{Tc}(\text{CN})_6$, растворы которой имеют молярный коэффициент погашения 120 при 810 см^{-1} . С ионами Tl^+ этот анион образует кирпично-красный осадок, который хорошо растворяется в разбавленных кислотах и смеси NH_4OH и H_2O_2 . В твердом состоянии все соли одновалентного технеция устойчивы, однако в растворах имеют тенденцию к окислению, давая ион $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$. Соединения изоморфны с аналогичными солями рения и марганца.

В азотнокислых растворах в присутствии сильных восстановителей (металлический Zn, гидразин) технеций образует с дитизоном комплексное соединение, которое экстрагируется хлороформом и CCl_4 [188]. Показано, что в этом соединении технеций связан с двумя молекулами дитизона. В присутствии окисляющих агентов (HNO_3 , H_2O_2) комплекс разрушается.

Химико-аналитические свойства технеция изучены еще далеко неполно. Особенно малоизученным является поведение в растворах промежуточных ступеней окисления — Tc (VI) и Tc (V) и более низких валентных состояний — Tc (III), Tc (II), Tc (I). В растворах все эти валентные состояния технеция неустойчивы (диспропорционирование, окисление) и значительно стабилизируются при комплексообразовании. Поэтому комплексообразование технеция играет существенную роль при решении химико-аналитических задач.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ

Некоторые свойства технеция (β -радиоактивность, склонность к комплексообразованию, наличие характерных полос поглощения рентгеновского излучения и УФ- и ИК-света и др.) могут быть

использованы для качественного определения технеция. Наиболее надежными и быстрыми для обнаружения технеция являются физические и физико-химические методы исследования. Химические методы идентификации технеция применялись на более ранней стадии его изучения.

Физические и физико-химические методы идентификации технеция

Радиометрический метод

Один из наиболее простых методов идентификации технеция основан на идентификации его изотопов по энергии излучений и периоду полураспада [235]. Так как в практике аналитической химии применяются в основном Tc^{99} и Tc^{99m} , ниже будут рассмотрены способы идентификации лишь этих изотопов.

Изотоп Tc^{99} идентифицируют по максимальной энергии его β -излучения, которая составляет 0,292 Мэв. Идентификацию проводят либо методом поглощения β -излучения алюминием, либо с помощью сцинтилляционного β -спектрометра (рис. 5).

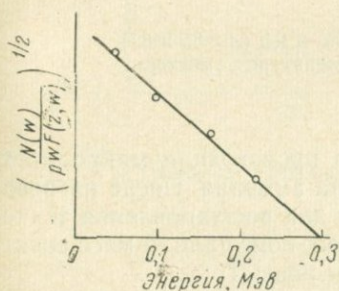


Рис. 5. График Кюри для β -излучения изотопа Tc^{99}

$N(w)$ — число β -частиц с энергией w ;
 ρ — момент движения β -частицы;
 $F(z, w)$ — кулоновский фактор

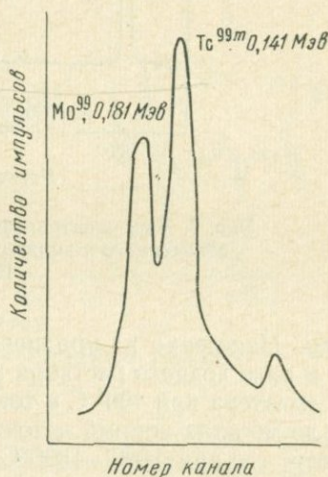


Рис. 6. γ -Спектры изотопов Tc^{99m} и Mo^{99} [26]

Tc^{99m} определяют по γ -линии 0,141 Мэв и периоду полураспада 6,04 часа с помощью γ -спектрометра, счетчиков Гейгера — Мюллера или γ -сцинтилляционных счетчиков. γ -Спектр Tc^{99m} изображен на рис. 6. Радиометрический метод является единственным физическим методом идентификации Tc^{99m} . В настоящее время радиомет-

рические методы довольно часто применяются и для определения радиоактивных примесей в технеции. Например, с помощью γ -спектрометра можно очень быстро идентифицировать такие примеси, как Mo^{99} , Ru^{103} , Cs^{137} и др.

Масс-спектрометрический метод

Метод был применен для идентификации технеция при выделении последнего из тепловыделяющих элементов реактора первой атомной электростанции [22]. Масс-спектрограмма технеция представлена на рис. 7. Определение проводили на масс-спектрометре с 60-градусным магнитным полем и камерой радиусом 15—

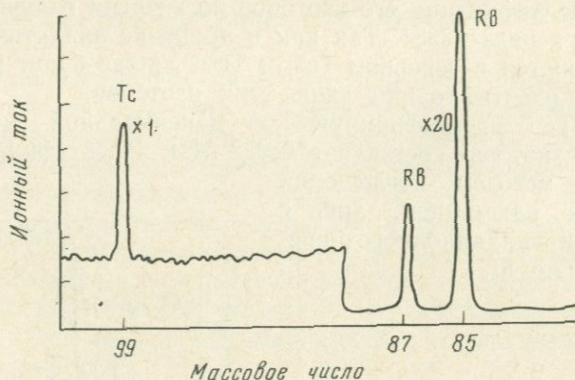


Рис. 7. Масс-спектрограмма Tc ($A=99$) и Rb ($A=85$ и 87), добавленного к эмиттеру, при температуре эмиттера 1900°C [22].

20 см. Нанесение на иридиевый эмиттер производили микропипеткой в виде водного раствора пертехнетата аммония. После нагревания эмиттера при 400°C в токе водорода для восстановления технеция до металла ионный источник с пробой помещали в масс-спектрометр, где при $1600\text{—}1800^\circ\text{C}$ возникали ионы Tc^+ .

Спектральный метод

Для спектрального открытия технеция используют спектр технеция в области длин волн $8829,80\text{—}2298,10\text{ \AA}$ с относительной интенсивностью $1000\text{—}10$ [19, 238]. Спектральный метод позволяет открывать до 10^{-7} г Tc.

Рентгено-эмиссионный метод. Бойд, Ларсен и Мотта идентифицировали миллиграммовые количества технеция на фоне значительно больших количеств молибдена с помощью рентгено-эмиссионного метода [88]. На рис. 8 представлена рентгенограмма смеси технеция и молибдена.

Сиборг и Серге [310] для идентификации некоторых изотопов технеция использовали метод, основанный на поглощении в специально подобранных веществах характеристического рентгеновского излучения, возникающего при изомерных переходах.

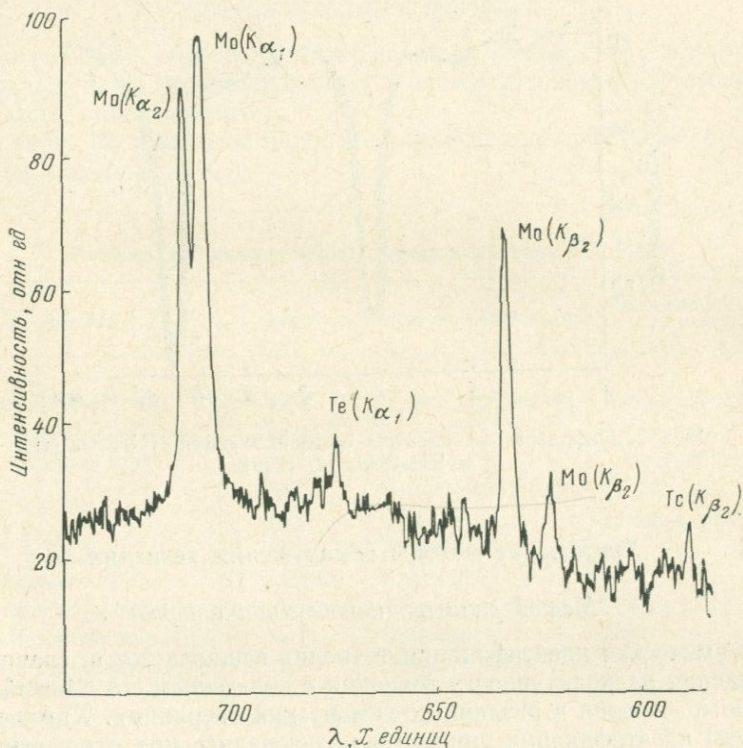


Рис. 8. Рентгенограмма смеси сульфидов технеция и молибдена [88]

Спектрофотометрический метод

Идентификация технеция по спектрам поглощения основана на светопоглощении водных растворов пертехнетата в ультрафиолетовой области спектра. Спектр светопоглощения водного раствора KTcO_4 имеет интенсивную полосу поглощения при 244 мкм и менее интенсивную при 287 мкм (см. рис. 3, стр. 28). Интересно отметить, что в максимуме, лежащем в более коротковолновой области спектра, проявляется тонкая структура в виде двух небольших пиков, обусловленных, по-видимому, колебательным движением молекул. Метод позволяет открывать до 10^{-6} г элемента. Более чувствительными являются спектрофотометрические методы с применением

окрашенных комплексных соединений технеция, которые позволяют идентифицировать технеций в растворах с содержанием $3 \cdot 10^{-7}$ г Тс (см. стр. 42). Идентификацию технеция можно проводить и по ИК-спектрам (рис. 9) [122, 229].

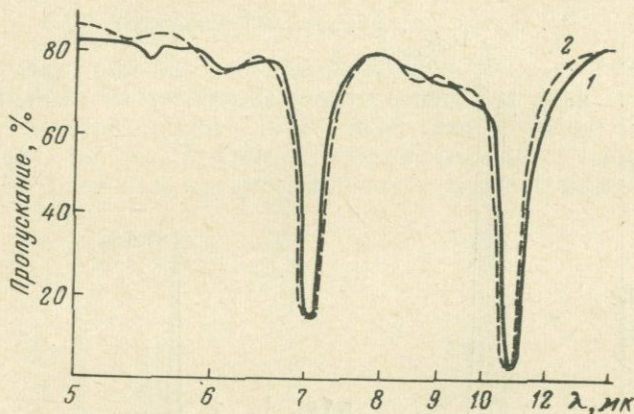


Рис. 9. Инфракрасные спектры светопоглощения NH_4TcO_4 (1) и NH_4ReO_4 (2) [205]

Химические методы обнаружения технеция

Метод радиоактивных индикаторов

Химическая идентификация технеция заключается в сравнении поведения радиоактивности технеция с поведением его ближайшего аналога — рения в различных химических операциях. Химические методы идентификации широко использовались при открытии технеция в облученном нейтронами или дейтронами молибдене [179, 189, 278, 279, 310, 312] и поисках технеция в различных минералах. В качестве примера приведем методику обнаружения изотопа технеция с периодом полураспада 6,6 часа, получаемого по реакции $\text{Mo}(d,n)\text{Tc}$.

Облученную мишень растворяют в смеси конц. HNO_3 и HCl , раствор разделяют на несколько порций, в каждую из которых добавляют определенный носитель: Zr, Nb, Ta (изотопы этих элементов могут образовываться при реакции) и Re. Затем из двух порций раствора осаждают цирконий и тантал в виде гидратированных окислов (осадки последних оказались неактивными, что свидетельствовало о том, что активность не принадлежала изотопам Zr и Ta). Из третьей части раствора, в которую был добавлен перренат калия, осаждают молибден в виде 8-оксихинолината. (Полученный осадок захватывал лишь небольшую часть активности, которая почти полностью удалялась при переосаждении, что свидетельствовало об отсутствии заметных количеств радиоактивных изотопов Mo в облученной мишени.) Далее из солянокислого раствора осаждают сульфид рения, который захватывал идентифицируемую активность. Осадок растворяют

в H_2O_2 и после добавления в раствор Ru и разбавленной H_2SO_4 осаждают рений нитроном. В осадке обнаружено более 99% активности с $T_{1/2} = 6,6$ часа, принадлежащей одному из изотопов технеция — ближайшего аналога рения.

Цветные реакции технеция

На реакциях образования окрашенных комплексных ионов технеция основаны методы открытия и определения микрограммовых количеств этого элемента.

В табл. 10 приведены наиболее характерные качественные реакции на технеций [191].

Т а б л и ц а 10

Реакции для качественного определения технеция [191]

Реагент	Среда	Окраска соединения	Растворители для экстракции
$K_4 [Fe (CN)_6] + SnCl_2$	HCl	Желто-коричневая	Амиловый спирт
$K_4 [Fe (CN)_6] +$ амальгама висмута, ртуть	HCl	Синяя	Амиловый и другие спирты
	H_2SO_4	Красно-фиолетовая	То же
KSCN	HCl	Розовая	Кетоны, эфиры
$KSCN + SnCl_2$	HCl	Желтая	—
Тиомочевина	2 N HNO_3	Красная	—
Ксантогенат калия	Кислая	»	$CHCl_3, CCl_4$
Диметилглиоксим + $SnCl_2$	»	Зеленая	—
Хлорид тетрафениларсония	»	Осадок белого цвета	$CHCl_3$
Нитрон	Слабокислая	То же	$CHCl_3$

Открытие технеция при помощи ферроцианида калия [191]. Ферроцианид калия в присутствии $SnCl_2$ в солянокислой среде образует с технецием желто-коричневый комплекс, который хорошо экстрагируется амиловым спиртом. При использовании в качестве восстановителей амальгамы висмута, ртути, конц. HCl образуется комплекс синего цвета, также растворимый в спиртах. В растворах H_2SO_4 образуется комплекс красно-фиолетового цвета. Реакция технеция с $K_4 [Fe(CN)_6]$ лежит в основе его обнаружения капельным методом. Метод позволяет обнаружить до 0,15 мкг Tc.

К 1 капле испытуемого раствора прибавляют 1 каплю свежеприготовленного 5%-ного раствора $K_4 [Fe(CN)_6]$ и 2 капли конц. HCl. В присутствии технеция появляется синяя окраска раствора. Для подтверждения наличия технеция прибавляют 1 каплю 10%-ного $SnCl_2$ и 6 M HCl. Окраска тотчас исчезает или изменяется до слабо желто-коричневой в зависимости от концентрации технеция. При

добавлении 1 капли 10%-ной H_2O_2 вновь возникает синяя окраска. Обнаружению технеция мешают многие элементы, дающие с $K_4[Fe(CN)_6]$ интенсивное окрашивание. Рений не мешает открытию в отсутствие $SnCl_2$.

Открытие технеция при помощи роданида калия [191]. В растворах 3—6 М HCl $KSCN$ медленно (10—15 мин.) восстанавливает $Tc(VII)$ до $Tc(V)$ с образованием интенсивно окрашенного в красный цвет комплексного соединения, которое хорошо экстрагируется эфирами, кетонами, спиртами. В присутствии сильного восстановителя (например, $SnCl_2$) восстановление протекает до $Tc(IV)$ с образованием комплекса желтого цвета, который не извлекается упомянутыми органическими растворителями. Роданид-ионы при продолжительной обработке солянокислых растворов технеция восстанавливают последний, по-видимому, также до четырехвалентного состояния, однако в неводной среде (аcetone, эфире) преимущественно образуется комплексное соединение технеция (V) красного цвета. На основе этих реакций возможно качественное открытие технеция в растворе.

К 0,1 мл 3—6 М раствора HCl , содержащего технеций, добавляют 20%-ный водный раствор $KSCN$ и через 10—15 мин. экстрагируют окрашенный в красный цвет комплекс технеция (V) диэтиловым эфиром или бутилацетатом. Реакция очень чувствительна, особенно если исследуемый раствор перед добавлением $KSCN$ разбавить ацетоном (1 : 1,5).

Открытие технеция при помощи тиомочевины [191]. Очень чувствительной реакцией на технеций является реакция образования комплексного соединения технеция (VII) с тиомочевинной. Реакцию проводят в азотнокислой среде (если присутствуют другие валентные формы, необходимо окислить их 2 М HNO_3), в которой ион TcO_4^- дает с тиомочевинной при нагревании интенсивно окрашенное в красный цвет комплексное соединение. Окраска устойчива в течение продолжительного времени. Re , Mn и Ru не мешают определению. Открываемый минимум — 0,04 мкг Tc .

К 0,1 мл исследуемого раствора добавляют 0,05 мл 2 М HNO_3 и 0,05 мл 10%-ного водного раствора тиомочевины. Смесь нагревают при 80° С в течение 2—3 мин. В присутствии технеция появляется оранжево-красная окраска раствора.

Открытие технеция при помощи ксантогената калия [191]. Ксантогенат калия в растворах минеральных кислот образует с технецием (IV) или технецием (VII) окрашенное в пурпурно-красный цвет комплексное соединение, хорошо экстрагирующееся хлороформом или четыреххлористым углеродом. В нейтральной или щелочной средах подобной окраски не образуется. Re , Mn и Ru не взаимодействуют с этим реагентом и поэтому не мешают открытию, однако Mo дает аналогичную реакцию и должен быть удален перед определением. Открываемый минимум — 0,02 мкг Tc .

2 капли исследуемого раствора обрабатывают 1 каплей насыщенного раствора этилксантогената калия, добавляют затем 1 каплю 2 N HNO_3 или HCl и центрифугируют. Прибавляют 1 каплю четыреххлористого углерода и вновь центрифугируют. В случае присутствия технеция органическая фаза окрашивается в красный цвет.

Открытие технеция при помощи диметилглиоксима [191]. В кислой среде в присутствии $SnCl_2$ технеций образует с диметилглиоксимом комплексное соединение зеленого цвета. Этот реагент взаимодействует с технецием, находящимся в более низком валентном состоянии, по-видимому с Tc (IV), так как в отсутствие восстановителей реакции не происходит. Мешают элементы, дающие с диметилглиоксимом цветные реакции. Открываемый минимум — 0,04 мкг Tc.

К 0,1 мл исследуемого раствора добавляют 0,1 мл 95%-ного раствора диметилглиоксима в этаноле и 0,05 мл 15—30%-ного раствора $SnCl_2$ в 10 N HCl . Появляется сначала фиолетовая окраска, а затем зеленая, которая устойчива даже при кипячении. Окраска раствора не исчезает в течение 2—3 недель.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ

Физические методы определения технеция

Радиометрический метод

Наиболее простой метод определения долгоживущего изотопа технеция — Tc^{99} основан на измерении его β -активности при помощи β -пропорционального счетчика или счетчика Гейгера — Мюллера [278—280]. Удельная активность технеция достаточно высока и составляет 37800 расп/мин·мкг, что соответствует 17 мккюри/мг. Практически на обычном торцовом счетчике со слюдяным окном можно определить $>10^{-7}$ г Tc.

При измерении абсолютной активности технеция возникает ряд трудностей, связанных с малой энергией его β -частиц ($\sim 0,3$ Мэв). Необходимо учитывать самопоглощение частиц образцом, обратное β -рассеивание, геометрию счета и другие факторы. Спицын и Кузина [41] для расчета абсолютной активности препарата технеция использовали формулу

$$A = \frac{I}{3,71 \cdot 10^4 \cdot 60 \cdot p k s q \omega},$$

где A — абсолютная активность, мккюри; I — измеренная активность, имп/мин; p — число β -частиц, приходящихся на один акт распада; k — коэффициент, учитывающий поглощение частиц в стенке счетчика и в слое воздуха; s — коэффициент поглощения β -частиц в препарате; q — коэффициент, учитывающий отражение

β -частиц от подложки; ω — поправка на геометрию счета, которую вычисляли по формуле

$$\omega = 0,5 \left(1 - \frac{h}{(h^2 + r)^{3/2}} \right)$$

(h — расстояние от препарата до нити счетчика, r — радиус окна счетчика).

Препарат в виде пертехнетата аммония наносят на тонкую плексигласовую пленку толщиной в десятые доли микрона и помещают на расстоянии 1 см от нити торцового счетчика с толщиной слюдяного окна 3 мг/см². Для уменьшения отражения β -частиц подставку счетчика изготовляют также из плексигласа. Определив абсолютную активность образца, вычисляют вес технеция, исходя из его удельной активности.

Более точные радиометрические определения технеция проводят путем сравнения активности образца технеция с активностью измеренного в тех же условиях стандарта Co^{60} , обладающего аналогичным периодом полураспада и энергией β -частиц [190, 310]. Необходимым условием точного определения является стандартизация условий измерения образца и стандарта: использование одинаковой подложки, тщательное (желательно электролитическое) нанесение образцов на подложку и т. д.

Для определения активности ядерного изомера Tc^{99m} , испускающего мягкие, частично конвертированные γ -кванты ($\sim 0,140$ Мэв), можно использовать обычный торцовый счетчик Гейгера — Мюллера. Однако целесообразнее проводить измерения на γ -сцинтилляционном счетчике [139]. Для уменьшения фона счетчиков используют метод совпадений или одноканальные дискриминаторы. Мюнц [261], например, проводил измерение Tc^{99m} на счетчике с кристаллом NaJ(Tl) в сочетании с одноканальным γ -спектрометром. Сцинтилляционный метод применим также и для измерения активностей Tc^{95} , Tc^{95m} , Tc^{96} , распадающихся путем электронного захвата или изомерного перехода. Для измерения активностей изотопов Tc^{97} и Tc^{97m} целесообразнее использовать рентгеновские пропорциональные счетчики [57]. Радиометрический метод позволяет определять ничтожно малые количества Tc^{99m} (10^{-16} г).

При определении технеция радиометрическим методом необходимо предварительно отделить элемент от радиоактивных примесей (см. стр. 59).

Масс-спектрометрический метод

Для количественного определения Tc^{97} и Tc^{98} в минералах масс-спектрометрическим методом [86] в исследуемый раствор добавляли определенное количество Tc^{99} в качестве изотопного разбавителя. Технеций наносили на иридиевый эмиттер электролитическим путем. Эмиттер затем нагревали при 400° С в токе водорода для вос-

становления технеция до металла и помещали в масс-спектрометр. По изменению изотопного состава производили определение содержания изучаемых изотопов [186].

Масс-спектрометрическим методом определено также содержание изотопов технеция, образующихся при облучении молибденовой мишени протонами с энергией 22 Мэв [84]. После ионообменного выделения технеция были обнаружены изотопы Tc^{95} (0,5%), Tc^{97} (56,0%), Tc^{98} (17,3%) и Tc^{99} (26,7%). Чувствительность определения этим методом весьма высокая — $5 \cdot 10^{-9}$ г.

Нейтронно-активационный метод

Самым чувствительным методом определения следовых количеств технеция является метод нейтронно-активационного анализа, успешно примененный Бойдом и Ларсеном [86] при поиске технеция в природных объектах.

Определение содержания Tc^{99} этим методом основано на облучении образца медленными нейтронами и образовании в результате (n, γ) -реакции радиоактивного изотопа Tc^{100} с периодом полураспада 15,8 сек. Для реакции $Tc^{99}(n, \gamma)Tc^{100}$ сечение захвата нейтронов сравнительно велико (20 барн), что позволяет определять этим методом $< 2 \cdot 10^{-11}$ г Tc^{99} . Однако метод не получил широкого применения для определения Tc^{99} вследствие весьма малого периода полураспада Tc^{100} .

Сечение захвата тепловых нейтронов для реакции $Tc^{98}(n, \gamma) \rightarrow Tc^{99m}$ составляет только $2,6 \pm 1,3$ барн [346]. Поэтому и чувствительность определения Tc^{98} почти на порядок меньше — $3 \cdot 10^{-10}$ г.

При определении Tc^{98} нейтронно-активационным методом необходимо проводить тщательную химическую очистку от примесей Re, Mo и Ru, так как в результате реакций $Mo^{98}(n, \gamma)Mo^{99} \xrightarrow{\beta^-} Tc^{99m}$ и $Ru^{99}(n, p)Tc^{99m}$ может образовываться Tc^{99m} . Поэтому перед анализом на содержание Tc^{98} образец должен быть очищен от молибдена, рутения и рения с коэффициентом очистки приблизительно $4 \cdot 10^{10}$, $1 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^{10}$ соответственно.

Спектральный метод

Спектральный метод определения технеция обладает высокой чувствительностью [82, 86, 238]. Он основан на использовании резонансных линий в спектре технеция при 4297,06; 4262,26; 4238,19 и 4031,63 А. Определение проводят как с использованием дугового так и искрового источника. Метод позволяет определять до 0,1 мкг Tc.

Физико-химические и химические методы определения технеция

Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрические методы определения технеция основаны как на измерении светопоглощения пертехнетат-иона в ультрафиолетовой области спектра, так и на образовании окрашенных комплексных соединений технеция, находящегося в более низких валентных состояниях, с различными органическими и неорганическими реагентами. Спектрофотометрические методы, основанные

Таблица 11

Реагенты для спектрофотометрического определения технеция

Реагент	Среда	Литература
Роданид калия	Солянокислая (без восстановителя или в присутствии слабого восстановителя)	[123, 181]
<i>n</i> -Тиокрезол	Уксуснокислая	[52]
Толуол-3,4-дитиол	Солянокислая	[241, 247]
Тиогликолевая кислота	Буферный раствор с pH 8	[246]
Сульфосалициловая кислота	Слабая солянокислая + SnCl ₂	[51]
α -Пиколиновая кислота	Буферный раствор с pH 2, SnCl ₂ или аскорбиновая кислота	[51]
Ферроцианид калия	Солянокислая + восстановитель	[51]
1,5-Дифенилкарбазид	Сернокислая	[248]
α -Фурилдиоксим	Солянокислая + SnCl ₂	[18]
Соляная кислота	10—12 М HCl	[30]

на цветных реакциях, обладают большей чувствительностью и наиболее распространены. В настоящее время используется около десяти реагентов для количественного определения технеция (табл. 11).

Методы, основанные на собственном светопоглощении технеция и на реакциях с неорганическими реагентами

Определение технеция по светопоглощению пертехнетат-иона. Молярные коэффициенты погашения растворов иона TcO₄⁻ при 244 и 287 мкм равны 6100 и 2320 соответственно [82, 83, 294]. При длине волны 287 мкм пертехнетат-ион можно определять в присутствии перренат-иона [86]. Чувствительность определения ~1 мкг/мл.

Определение технеция по светопоглощению иона гексахлоротехнетата (IV). На основе изучения восстановления технеция в растворах HCl [38] разработан чувствительный метод определения технеция в виде гексахлоротехнетата (IV) [30]. При нагревании Tc (VII) в течение 50—60 мин. в конц. HCl происходит восстановление его до четырехвалентного состояния с образованием комплексного

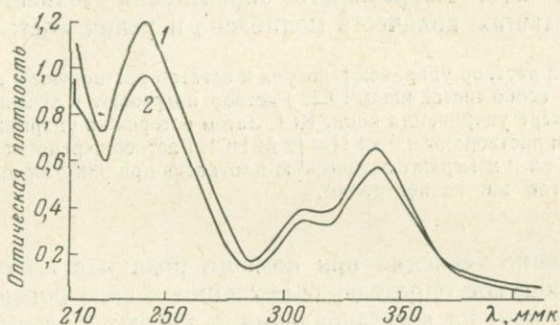


Рис. 10. Светопоглощение солянокислых растворов технеция (IV)

1— $2,3 \cdot 10^{-5}$ M раствор $TcCl_6^{2-}$ в конц. HCl [30];
2— $5,09 \cdot 10^5$ M раствор K_2TcCl_6 в 1M HCl [82]

аниона $[TcCl_6]^{2-}$. Кривая светопоглощения четырехвалентного технеция в конц. HCl имеет два максимума при 240 и 338 мкм (рис. 10). При длине волны 338 мкм определение технеция можно проводить в присутствии микрограммовых количеств Re и Mo. С увеличением



Рис. 11. Оптическая плотность растворов рения и молибдена в 11,5 M HCl при 338 мкм [20]

Измерения проведены после кипячения раствора в течение 1 часа

содержания HCl область концентрации технеция, в которой применим закон Бера, расширяется с 0,1—1,5 мкг/мл (3 M HCl) до 0,1—5 мкг/мл (11,5 M HCl). Молярный коэффициент погашения при 338 мкм составляет 32000. Чувствительность определения составляет $\sim 0,1$ мкг/мл.

Влияние различных количеств рения и молибдена на светопоглощение технеция представлено на рис. 11. Рений при содержании 1—30 *мкг/мл* практически не влияет на определение технеция. Так, присутствие десятикратных количеств рения по отношению к технецию увеличивает ошибку определения менее чем на 1%. Ошибка определения Tc в присутствии Mo при весовом отношении 1 : 1 составляет 1—2%. Погрешность определения технеция в присутствии небольших количеств молибдена и рения составляет $\pm 3\%$.

Исходный раствор упаривают досуха и остаток растворяют в небольшом объеме (~ 10 *мл*) особо чистой конц. HCl. Раствор нагревают в течение 50—60 мин., добавляя по мере упаривания конц. HCl. Затем осторожно упаривают раствор досуха и остаток растворяют в 5 *мл* 11—12 М HCl. Раствор переносят в кювету с толщиной слоя 1 *см* и измеряют оптическую плотность при 338 *ммк* относительно раствора HCl той же концентрации.

Определение технеция при помощи роданида аммония. Спектрофотометрическое определение технеция в виде роданидного комплекса основано на восстановлении в кислых растворах Tc (VII) до Tc (V), либо роданид-ионами [123], либо другими слабыми восстановителями (например, аскорбиновой кислотой [181]) и образовании красного комплексного соединения технеция (V) с ионами SCN^- . При определении рения этим методом используют обычно сильные восстановители, например, SnCl_2 . Технеций, обладающий более сильными окислительными свойствами, чем рений, восстанавливается роданид-ионами значительно быстрее. В присутствии рения Tc (VII) почти полностью восстанавливается до более низкого валентного состояния в течение 3 час., в то время как Re (VII) восстанавливается за этот период незначительно ($\sim 5\%$). Роданид-ионы могут восстанавливать технеций, по-видимому, и до четырехвалентного состояния с образованием комплекса желтого цвета. Однако в органических растворах (ацетон, эфир) преимущественно образуется комплексное соединение технеция (V) красного цвета, которое в противоположность комплексу желтого цвета хорошо экстрагируется спиртами, эфирами, кетонами. Поэтому для усиления развития окраски роданидного комплекса технеция (V) Гроутхамель [123] разбавлял исследуемый раствор ацетоном в отношении 1 : 1,5 и через 3 часа определял оптическую плотность полученного раствора при 510 *ммк*. На рис. 12 представлены спектры светопоглощения водно-ацетонового раствора роданидного комплекса технеция (V) в зависимости от времени хранения раствора. Окраска раствора достигает максимума через 3—4 часа. Молярный коэффициент погашения при длине волны 510 *ммк* составляет 47500. Из водно-ацетонового раствора роданидный комплекс технеция экстрагируется эфиром; при этом чувствительность определения значительно повышается (коэффициент молярного погашения в органическом растворе при 513 *ммк* равен 52200). Определению мешают Mo, U

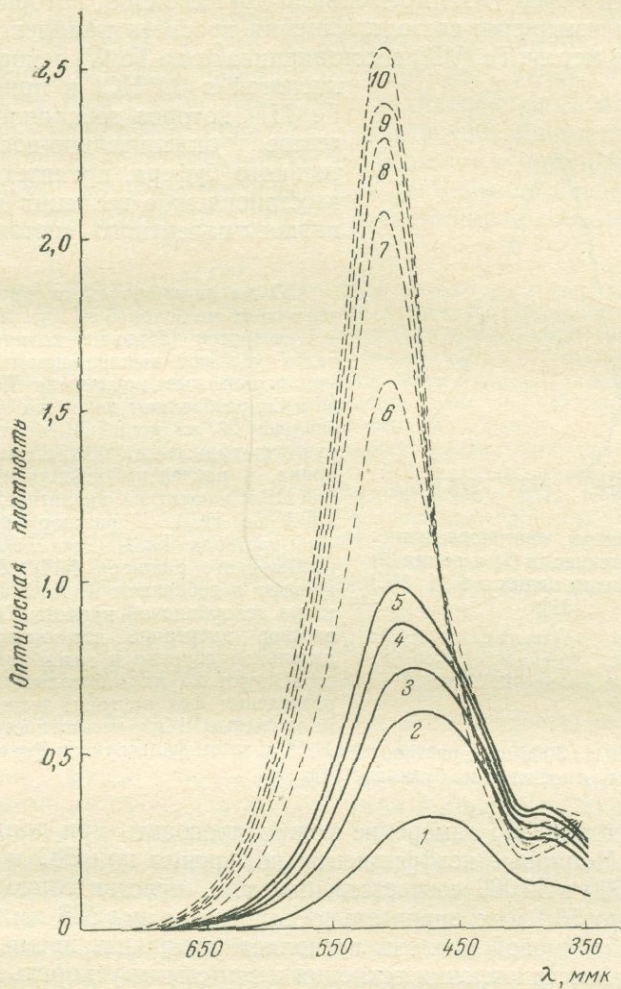


Рис. 12. Спектры светопоглощения водно-ацетонового раствора роданидного комплекса технеция (V) в зависимости от времени хранения раствора [123]

1 — 2 мин.; 2 — 15 мин.; 3 — 22 мин.; 4 — 30 мин.; 5 — 37 мин.; 6 — 85 мин.; 7 — 135 мин.; 8 — 165 мин.; 9 — 190 мин.; 10 — 240 мин. Концентрация технеция $5,36 \cdot 10^{-3}$ М; концентрация роданид-иона $3,6 \cdot 10^{-3}$ М; содержание ацетона 60 объемн.%

и Fe, образующие окрашенные роданидные комплексы. Недостатком метода является его длительность.

Говард и Вебер [181] предложили другой метод, который также основан на измерении светопоглощения красного комплекса технеция. В этом методе Tc (VII) восстанавливают до Tc (V) аскорбиновой кислотой в 3*N* HCl в присутствии Fe (III), которое добавлялось в качестве окислительно-восстановительного буфера, препятствующего восстановлению технеция до более низкого валентного состояния.

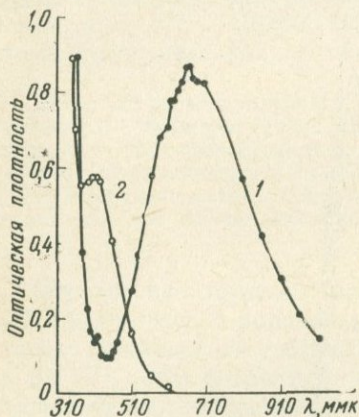


Рис. 13. Спектры светопоглощения комплексов технеция (1) и рения (2) с ферроцианидом калия в 4*M* HCl [51]

Концентрация технеция $2 \cdot 10^{-5} M$;
 концентрация рения $4 \cdot 10^{-5} M$;
 0,5%-ный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$

NH_4SCN и 20 мл 30%-ного раствора NaH_2PO_4 , затем фильтруют и фотометрируют при 585 мкм относительно бутилацетата.

В отсутствие Mo измерение можно проводить при длине волны 510 мкм. Молярные коэффициенты погашения при 585 и 510 мкм равны 16 500 и 50 000 соответственно, т. е. чувствительность определения при 510 мкм значительно выше, чем при 585 мкм. Применение аскорбиновой кислоты позволяет уменьшить время, необходимое для восстановления технеция и тем самым ускорить его определение. Другие восстановители являются либо очень сильными ($SnCl_2$), либо очень слабыми (гидразин, гидроксиламин, $FeSO_4$). Определению 20 мкг Tc не мешают 1 мг Cr (III), Cu, Mn, Ni, Ru и V (V), 7 мг Fe (III), 5 мг W.

Большие количества Mo должны быть удалены: 0,1 и 1 мг Mo соответствуют наличию 0,4 и 3 мкг Tc соответственно. Определению не мешают незначительные концентрации ионов NO_3^- , F^- . Точность метода составляет $\pm 0,02$ мкг и $\pm 0,2$ мкг при определении 0,5 и 30 мкг Tc соответственно.

50 мл анализируемого раствора, содержащего не более 5 г UF_6 , 100 мкг Mo, 4 г нитратов (большие количества нитратов удаляют выпариванием с $HClO_4$), миллиграммовые количества Fe, Ru, V, Ni и Cr, разбавляют водой до 100 мл и добавляют 20 мл конц. HCl (если анализируют хлоридные или нитратные растворы урана, к последним добавляют 1 мл 48%-ной HF и доводят их кислотность до 2,5—3,5 *N* по HCl). К раствору прибавляют 1 мл раствора $FeCl_3$ (2 мг Fe/мл) и 5 мл насыщенного раствора NH_4SCN , перемешивают и добавляют 1 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Полученный раствор энергично встряхивают в делительной воронке и затем технеций экстрагируют 25 мл н.бутилацетата. После разделения фаз экстракт дважды промывают смесью 1 мл насыщенного раствора

Определение технеция при помощи ферроцианида калия. Комплексное соединение технеция с ферроцианидом калия было использовано для спектрофотометрического определения технеция в присутствии рения [51]. На рис. 13 представлены спектры светопоглощения ферроцианидных комплексов технеция и рения. Максимумы поглощения комплексов технеция и рения находятся при различных длинах волн (680 и 420 мкм соответственно) и пики не накладываются друг на друга. Молярные коэффициенты погашения составляют $\sim 10\,800$ (комплекс технеция) и ~ 4000 (комплекс рения). Метод позволяет определять Tc и Re при совместном присутствии в растворе.

К аликвотной части исследуемого раствора в делительной воронке прибавляют 2 мл 5—7 М HCl, 2 мл амальгамы висмута (3 г металлического висмута растворяют в 100 г ртути в присутствии разбавленной H_2SO_4) и 0,5 мл 5%-ного раствора ферроцианида калия. Смесь встряхивают в течение 15 сек., удаляют амальгаму, а раствор помещают в темное место на 20 мин. Затем измеряют оптическую плотность раствора при 680 мкм (в случае определения рения при 420 мкм) относительно холостых растворов, приготовленных аналогичным образом.

В случае присутствия в исследуемом растворе больших количеств рения поступают следующим образом.

К аликвотной части испытуемого раствора добавляют конц. HCl до кислотности 4—6 М и 0,5 мл 5%-ного раствора ферроцианида калия. Полученный раствор перемешивают и выдерживают в темноте в течение 30 мин. Затем фотометрируют окрашенный в синий цвет раствор при 680 мкм против «холостого» раствора. Рений в этих условиях не восстанавливается и не образует комплекса.

Методы, основанные на цветных реакциях с органическими реагентами

Определение технеция при помощи *n*-тиокрезоло. *n*-Тиокрезол не образует с семивалентными технецием и рением комплексные соединения, однако в более низких валентных состояниях оба элемента взаимодействуют с этим реагентом в кислой среде с образованием комплексов, окрашенных в желто-коричневый цвет и хорошо экстрагирующихся хлороформом, четыреххлористым углеродом, бензолом и эфиром [52]. В уксуснокислой среде Tc (VII) восстанавливается в отличие от Re (VII) самим реагентом с образованием комплексного соединения. Mo, W и другие элементы не реагируют с *n*-тиокрезолом. Это свойство было использовано не только для избирательного определения технеция, но и для отделения его от рения и других элементов.

Раствор комплекса технеция с *n*-тиокрезолом в хлороформе имеет два максимума светопоглощения: при 320—325 и 410 мкм (рис. 14). Определение обычно проводят при 410 мкм, так как в более коротковолновой области спектра сказывается влияние самого реагента. Молярный коэффициент погашения при 410 мкм равен 7350, что указывает на невысокую чувствительность этого метода. Определению не мешают Re (VII), Mo (VI), Co (II), Fe (III), Th (IV), U (VI), Pb, Ni, Cu, Cr (III), V (V), Ti (III), Mn (II), Hg (II).

Ошибка определения 24,0 мкг Тс в присутствии 5,0 мг Мо, 7,3 мг W и 3,7 мг Re составляет < 4%.

Элементы платиновой группы Ru, Pd, Pt и Rh должны быть удалены, так как образуют с реагентом окрашенные комплексы, хорошо растворимые в хлороформе. Sn (II), Sb (III), Bi (III) и Cd мало мешают определению, однако в случае их наличия целесообразнее проводить фотометрирование водного раствора комплекса.

Методика определения заключается в следующем.

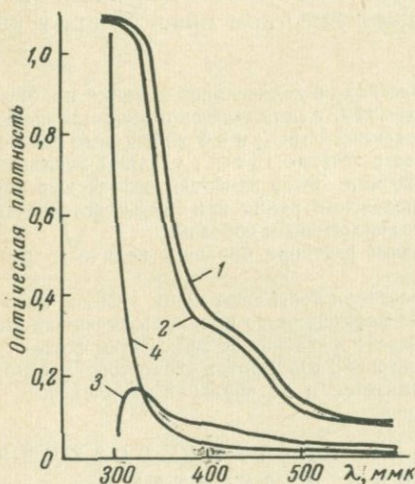


Рис. 14. Спектры светопоглощения комплекса технеция с *p*-тиокрезолом в хлороформе [52]

1 — концентрация технеция $3,8 \cdot 10^{-4}\%$ (раствор сравнения — *p*-тиокрезол в CHCl_3); 2 — концентрация технеция $3,8 \cdot 10^{-4}\%$ (раствор сравнения — *p*-тиокрезол в CHCl_3); 3 — концентрация технеция $0,7 \cdot 10^{-4}\%$ (раствор сравнения — *p*-тиокрезол в CHCl_3); 4 — раствор *p*-тиокрезола без технеция (раствор сравнения — CHCl_3)

две формы комплексов, дающие максимумы поглощения при 450 и 530 мкм. При повышенных концентрациях толуол-3,4-дитиола образуется одна форма с максимумом поглощения при 450 мкм. Молярный коэффициент погашения для этого комплекса равен 15000 и значительно больше, чем для второго комплекса. Закон Бера выполняется при 450 мкм в широком интервале концентраций технеция (1,5—16,5 мкг/мл). Окраска устойчива в течение 12 час. Точность метода составляет $\pm 5\%$. Определению Тс мешают Re, Mo, W и другие элементы. На развитие окраски существенное

2 мл исследуемого раствора помещают в делительную воронку емкостью 100 мл, охлаждают проточной водой и добавляют 10 мл CH_3COOH и 0,2 мл 5%-ного раствора *p*-тиокрезола в конц. CH_3COOH . Смесь встряхивают и оставляют стоять в течение 30 мин. Затем добавляют 10 мл хлороформа, 5 мл воды и экстрагируют технеций в течение 2 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр, заполненный 5 г безводного сульфата натрия. В водную фазу добавляют CH_3COOH и реагент и через 10 мин. проводят повторную экстракцию хлороформом. Экстракты объединяют и фотометрируют при 410 мкм относительно «холостого» экстракта, приготовленного аналогичным образом за то же самое время.

Определение технеция при помощи толуол-3,4-дитиола. Технеций образует с толуол-3,4-дитиолом окрашенные внутрикомплексные соединения [241, 247]. Спектры светопоглощения последних в хлороформе представлены на рис. 15. При низких концентрациях реагента образуются

влияние оказывает порядок добавления реагентов. Рекомендуется следующая методика.

К 10 мл четыреххлористого углерода в делительной воронке прибавляют 2 мл воды, 2 мл раствора толуол-3,4-дитиола (5 г реагента и 12,5 г тиогликолевой кислоты растворяют в 1 л 2,5%-ного раствора NaOH), аликвотную часть исследуемого раствора и 1 мл конц. HCl. Смесь встряхивают в течение 15 мин., органическую фазу фильтруют и фотометрируют относительно «холостого» экстракта.

С некоторыми изменениями данный метод использован для определения технеция в сплавах, содержащих 95% U, 2,5% Mo, 2,0% Ru и следы Rh, Pd и Zr [241].

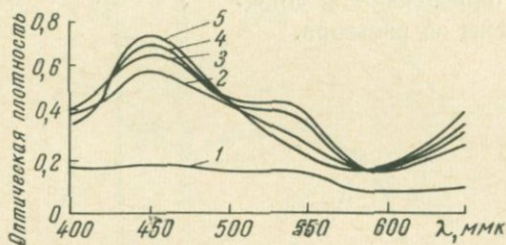


Рис. 15. Спектры светопоглощения комплекса технеция с толуол-3,4-дитиолом в хлороформе при различных концентрациях реагента в водной фазе [247]:

1 — $0,32 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $1,6 \cdot 10^{-4}$ М; 3 — $3,2 \cdot 10^{-4}$ М; 4 — $6,4 \cdot 10^{-4}$ М; 5 — $16 \cdot 10^{-4}$ М. Концентрация технеция в водной фазе $0,42 \cdot 10^{-6}$ М (раствор сравнения — экстракт в CHCl_3 без технеция)

Технеций отделяют от этих элементов методом дистилляции, описанным на стр. 90. Дистиллят доводят до кислотности 9N по H_2SO_4 , прибавляют 1 мл раствора NaBrO_4 (2 мг/мл), 4 мл 95%-ного этанола и 1 мл раствора толуол-3,4-дитиола цинка в 85%-ном этаноле (2,5 мг/мл). Раствор перемешивают и через 1 час экстрагируют комплексное соединение технеция с толуол-3,4-дитиолом 10 мл изоамилацетата. Органическую фазу отделяют центрифугированием и фотометрируют при 455 мк.

Определению технеция в сплаве, содержащем $> 0,1\%$ Tc, не мешают Ru, Rh, Pd, Ce, Zr, U и Mo. При более низком содержании технеция и наличии больших количеств молибдена количество технеция рассчитывают по формуле

$$P = \frac{D_{455} - 0,640D_{680}}{8,98},$$

где P — количество технеция, мг; D_{455} и D_{680} — значения оптической плотности при 455 и 680 мк соответственно.

Относительная ошибка определения при содержании технеция 0,030 и 0,0065% составляет соответственно 0,67 и 2,0%.

Определение технеция при помощи тиогликолевой кислоты. Tc (VII) в щелочной среде (pH 8) образует с тиогликолевой кислотой окрашенное в зеленый цвет комплексное соединение. Спектры

светопоглощения растворов комплекса Тс (VII) с тиогликолевой кислотой представлены на рис. 16 [246]. Для развития окраски при комнатной температуре требуется около 1 часа, однако при нагревании раствора в кипящей воде достаточно 15 мин. Закон Бера выполняется в интервале концентраций технеция 2—10 мг/мл. При длине волны 655 мкм молярный коэффициент погашения равен 1800. Определению не мешают ионы Cl^- , J^- , SO_4^{2-} , F^- , ReO_4^- и PO_4^{3-} . Молибдат-, бихромат- и рутенатионы мешают определению и должны быть удалены из раствора.

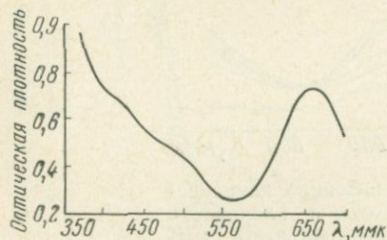


Рис. 16. Спектр светопоглощения комплекса технеция с тиогликолевой кислотой в буферном растворе ацетата натрия с рН 8,0 [246]

Концентрация технеция $4,14 \cdot 10^{-6}$ М;
концентрация тиогликолевой кислоты
2 вес. %

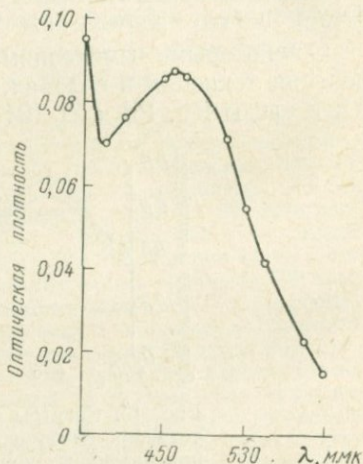


Рис. 17. Спектр светопоглощения комплекса технеция с сульфосалициловой кислотой [51]

Аликвотную часть исследуемого раствора переносят в колбу, в которую добавляют 1 мл 1 М раствора ацетата натрия и 1 мл 10%-ного раствора тиогликолевой кислоты. Колбу нагревают в течение 15 мин. в кипящей воде, охлаждают и разбавляют 5 мл воды. Контролируют рН раствора (рН ~ 8), после чего фотометрируют относительно раствора реагентов.

Определение технеция при помощи сульфосалициловой кислоты. В кислой среде в присутствии SnCl_2 технеций образует с сульфосалициловой кислотой комплексное соединение оранжево-красного цвета, которое не экстрагируется хлороформом, амиловым спиртом, толуолом и эфиром [51]. Авторы цитируемой работы полагают, что технеций в этом соединении связан не с сульфогруппой, а с гидроксил- и карбоксил-группами. Возможно, что технеций находится в пятивалентном состоянии. Комплекс разрушается в сильнокислых растворах, а наиболее интенсивная окраска наблюдается в растворах с кислотностью около 0,3 М.

На рис. 17 представлен спектр светопоглощения раствора этого комплекса. Максимум светопоглощения лежит при 460 мкм и при

этой длине волны определению не мешают небольшие количества Mn , Re , Th , Mo , Fe и ряда других элементов.

К аликвотной части исследуемого раствора добавляют 2 мл буферного раствора (97 мл 0,2 М HCl и 50 мл 0,2 М раствора $NaCl$ разбавляют дистиллированной водой до 200 мл), 0,5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 0,1 мл раствора $SnCl_2$ (20 г $SnCl_2$ растворяют в 100 мл 6 М HCl). Смесь встряхивают и разбавляют буферным раствором до 5 мл. Через 30 мин. проводят фотометрирование раствора при 470 мкм относительно раствора реагентов.

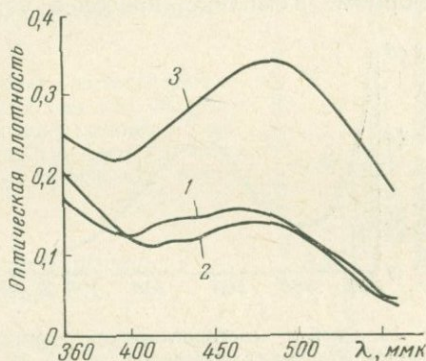


Рис. 18. Спектр светопоглощения комплекса технеция с α -пиколиновой кислотой в буферном растворе с pH 2 [51]

1 — концентрация технеция $4,3 \cdot 10^{-6}$ М, время выдержки раствора 20 мин.; 2 — концентрация технеция $2,4 \cdot 10^{-6}$ М, время выдержки раствора 20 час.; 3 — концентрация технеция $5,7 \cdot 10^{-6}$ М, время выдержки раствора 20 час. Концентрация α -пиколиновой кислоты $5 \cdot 10^{-2}\%$; концентрация аскорбиновой кислоты 1 вес. %

Определение технеция при помощи α -пиколиновой кислоты. α -Пиколиновая кислота в присутствии $SnCl_2$ или аскорбиновой кислоты образует с технецием комплексное соединение красного цвета [51]. Спектры светопоглощения раствора этого комплекса приведены на рис. 18. Молярный коэффициент погашения при 480 мкм составляет 4400. Применение аскорбиновой кислоты предпочтительнее, чем хлорида олова, так как в этом случае возникает более интенсивная окраска. По-видимому, образуются два комплекса четырех- и пятивалентного технеция. Оба комплекса частично экстрагируются хлороформом.

К аликвотной части раствора добавляют 5 мл буферного раствора с pH 2 (10,6 мл 0,2 М HCl и 50 мл 0,2 М раствора KCl разбавляют водой до 200 мл), 0,5 мл 10%-ного раствора α -пиколиновой кислоты и 1 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Раствор перемешивают, нагревают в течение 20 мин. на водяной бане при $80^\circ C$, после охлаждения разбавляют до 10 мл буферным раствором и фотометрируют при 480 мкм против «холостого» раствора, полученного аналогичным образом.

Определение технеция при помощи 1,5-дифенилкарбогидразида (дифенилкарбазида). 1,5-Дифенилкарбазид успешно применяется для колориметрического определения Cr(VI) . Миллер и Циттель [249] использовали этот реагент для спектрофотометрического определения технеция в серноокислой среде. Определение основано на том, что реагент восстанавливает Tc(VII) до Tc(IV) , образующего с ним комплексное соединение. Соединение хорошо экстрагируется хлороформом. Комплекс наиболее устойчив в 1,5 М

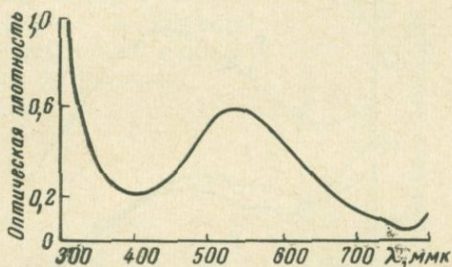


Рис. 19. Спектр светопоглощения комплекса технеция с дифенилкарбазидом в 1,5 М растворе H_2SO_4 [243]

Концентрация технеция $1,48 \cdot 10^{-5}$ М; концентрация дифенилкарбазида 0,05 вес. %

H_2SO_4 . В этой среде комплекс имеет интенсивную полосу поглощения при 520 мкм (рис. 19). Закон Бера выполняется в интервале концентраций технеция 0,1—1,5 мкг/мл. Молярный коэффициент погашения равен 48 600.

К аликвотной части исследуемого раствора добавляют 5 мл 3 М H_2SO_4 и 2 мл 0,25%-ного раствора дифенилкарбазида. Хорошо смешивают и разбавляют водой до 10 мл. Через 35 мин. проводят фотометрирование при 520 мкм относительно раствора реагентов. В присутствии Cr(VI) комплекс технеция экстрагируют 10 мл хлороформа и экстракт фотометрируют при той же длине волны. Хром остается в водной фазе и не мешает определению.

На определение Tc мало влияют ионы VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , ReO_4^- и Hg^{2+} : при 100-кратном их избытке по отношению к технецию оптическая плотность раствора увеличивается менее чем на 8%. Ce(IV) и Fe(III) мешают определению. Средняя квадратичная ошибка из 6 определений для 0,3—1,4 мкг/мл Tc равна 2,2—0,5%.

Определение технеция при помощи α -фурилдиоксима [18, 119]. Технеций в более низких валентных состояниях (по-видимому, в 4- или 5-валентных состояниях) образует с α -фурилдиоксимом в серноокислой среде комплексы малинового цвета, причем окраска при хранении в течение нескольких дней последовательно переходит в фиолетовую, оранжевую и желтую. Максимумы светопоглощения

комплексов лежат при 430, 520 и 800 мкм. Наибольшая оптическая плотность наблюдается при 520 мкм (рис. 20) [18]. Оптическая плотность достигает максимума через 2—2,1 часа. В 1 М НСl коэффициент погашения растворов в интервале длин волн 480—570 мкм равен 13 180. Присутствие десятикратных количеств молибдена (10^{-4} М) по отношению к технецию (10^{-5} М) практически не влияет на величину оптической плотности.

К 0,3 мл исследуемого раствора добавляют 1 мл конц. НСl, 2,5 мл 0,01 М раствора α -фурилдиоксида в ацетоне, 0,5 мл 10%-ного раствора SnCl_2 и через 2,5 часа производят измерение оптической плотности.

Метод инфракрасной спектроскопии

Предложен метод определения технеция в виде пертехнетата тетрафениларсония с применением ИК-спектроскопии [229]. При длине волны 11,09 мкм пертехнетат тетрафениларсония дает интенсивную линию поглощения (см. рис. 9, стр. 36), обусловленную связью $\text{Tc}-\text{O}$.

Соответствующие соединения перренант-, а также перманганат-ионов имеют светопоглощение в близкой области и поэтому должны быть удалены перед определением технеция. Определению не мешают ионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- , NO_3^- , SCN^- , JO_3^- , UO_2^{2+} , ClO_4^- и органических кислот. Комплексные галоидные ионы типа $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ не образуют осадка с катионом $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ и поэтому также не влияют на определение.

К 5—20 мл исследуемого раствора, содержащего 20—300 мкг Тс в виде пертехнетат-иона, добавляют 2 мл $8 \cdot 10^{-3}$ М раствора NaClO_4 и определенное количество NaCl до концентрации ее в растворе 1 М. Раствор нагревают, нейтрализуют раствором NH_4OH с использованием лакмусовой бумажки в качестве индикатора и добавляют в него 1 мл 5%-ного водного раствора хлорида тетрафениларсония. Раствор с осадком перемешивают и оставляют в холодном месте на 1 час. Осадок фильтруют, дважды промывают 1 мл холодного раствора NaCl и затем 1 мл ледяной воды и сушат при 110°C до постоянного веса. Определенное количество (~ 2 мг) полученного осадка $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsClO}_4 + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ смешивают в агатовой ступке с 300 мг NaBr , высушенного при 150°C в течение 24 час. и размельченного до 100 меш. Из хорошо перемешанной массы прессуют диски, которые измеряют на ИК-спектрометре при 10—12 мкм.

Метод позволяет определять до $5 \cdot 10^{-6}$ г Тс с точностью 2—3%.

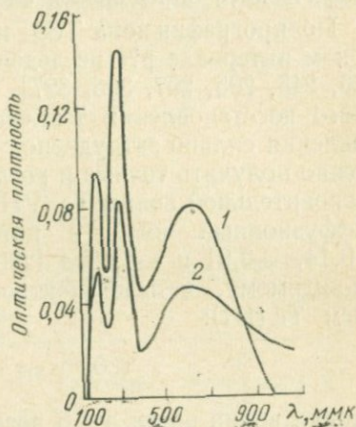
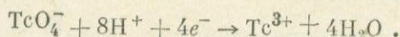


Рис. 20. Спектр светопоглощения комплекса технеция с α -фурилдиоксидом [18]

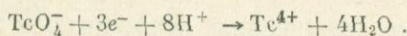
1 — 1 N НСl; 2 — 3N НСl. Концентрация технеция $1,3 \cdot 10^{-5}$ М; концентрация α -фурилдиоксида $5 \cdot 10^{-3}$ М

Полярографическое определение технеция. Многообразие валентных форм технеция и их электрохимического поведения в зависимости от среды открывает широкие возможности для полярографического определения следовых количеств технеция.

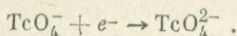
Полярография иона TcO_4^- на капельном ртутном электроде в широком интервале рН исследована в работах [20, 44, 61, 118, 228, 230, 245, 295, 297, 305, 327]. В кислых средах вследствие химического восстановления технеция ртутью изучение электровосстановления сильно затруднено. Так, в растворах с $\text{pH} < 1$ не всегда можно получить точные и воспроизводимые данные для первой восстановительной волны Тс (VII) [297]. При рН 2 технеций дает три диффузионные волны с потенциалами полуволн $E_{1/2}$, равными $-0,14$, $-0,91$ и $-1,12$ в [295, 297]. Первая волна соответствует, по-видимому, четырехэлектронному восстановлению с образованием Тс (III):



Вторая волна почти в 1,5 раза больше первой и, по-видимому, соответствует шестиэлектронному восстановлению Тс (III) с образованием гидроксида технеция TcH_3 или TcH в случае одинаковых высот первой и второй волн. При уменьшении кислотности раствора до рН 3—5 характер электрохимического восстановления изменяется: вместо четырехэлектронного начинает преобладать трехэлектронный процесс:



В сильно разбавленных растворах HCl и HNO_3 ($1 \cdot 10^{-4}$ М) наблюдается одноэлектронная волна восстановления TcO_4^- диффузионного характера (рис. 21) при $E_{1/2} = -0,6$ в, которая отвечает реакции [44]



Условия этого эксперимента были использованы для накопления шестивалентного технеция. Одноэлектронная волна наблюдалась и в более ранней работе [118] при полярографическом восстановлении TcO_4^- в 4 М HCl . Кроме волны при $E_{1/2} = -0,68$ в, соответствующей восстановлению технеция до четырехвалентного состояния, была получена волна при $E_{1/2} = -0,52$ в, которая соответствовала образованию промежуточного соединения шестивалентного технеция.

В нейтральных и щелочных растворах электровосстановление технеция протекает в четыре ступени (рис. 22) [61]. Первые две волны при $E_{1/2} = -0,8$ в и $E_{1/2} = -1,1$ в соответствуют двух- и трех-

электронным процессам, в то время как третья и четвертая волны обусловлены каталитическими эффектами. Следует подчеркнуть, что восстановление до Тс (V) происходит не только в щелочной, но и в нейтральной среде. В щелочной среде при pH 13 Тс (VII) дает три волны при $E_{1/2} = -0,81, -1,02$ и $-1,60$ в. Однако только одна первая волна, соответствующая трехэлектронному восстановлению, является диффузионной. Вторая волна имеет адсорбционный характер и, очевидно, обусловлена дальнейшим восстановлением технеция до Тс (III). Третья волна является каталитической. В аммиачных растворах ион TcO_4^- дает волну восстановления при $E_{1/2} = -0,7 \div -0,8$ в [44]. Процесс электровосстановления является трехэлектронным и по своей природе диффузионным.

Салария, Ралфс и Эльвинг [295] предложили проводить определение технеция в слабодиссоциированной (pH 2) и щелочной (pH 13) средах. Первая волна при pH 2 (рис. 23, а), соответствующая четырехэлектронному

восстановлению технеция, а также первая и вторая волны при pH 13 (рис. 23 б, 1 и 2), обусловленные соответственно трех- и одноэлектронным восстановлением, могут быть использованы

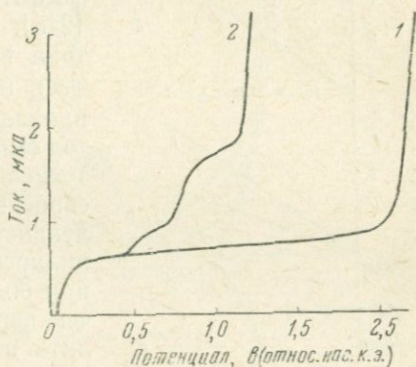


Рис. 21. Полярограмма иона TcO_4^- в 1 М растворе $\text{KCl} + 4 \cdot 10^{-4}$ М HCl [44]

1 — 1 М раствор $\text{KCl} + 0,01\%$ желатина
2 — $0,9 \cdot 10^{-4}$ М NH_4TcO_4

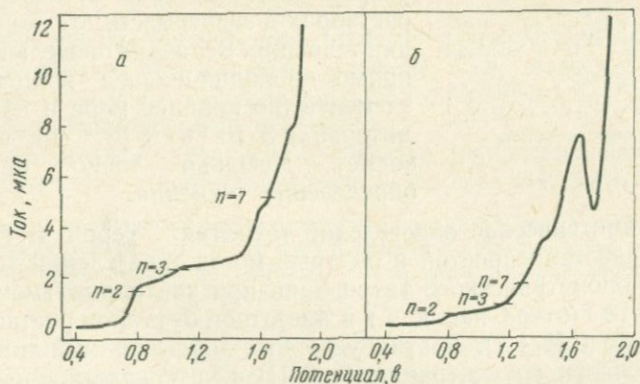


Рис. 22. Полярограмма иона TcO_4^- в щелочном и нейтральном растворах [61]

а — $2,06 \cdot 10^{-4}$ М раствор KTcO_4 в 1,0 М NaOH ; б — $2,06 \cdot 10^{-4}$ М раствор KTcO_4 в 1,0 М LiCl

для определения технеция в присутствии рения. Измерение третьей каталитической волны (рис. 23, в) дает максимальную чувствительность и рекомендовано авторами для определения очень малых количеств технеция.

Разработан полярографический метод определения технеция

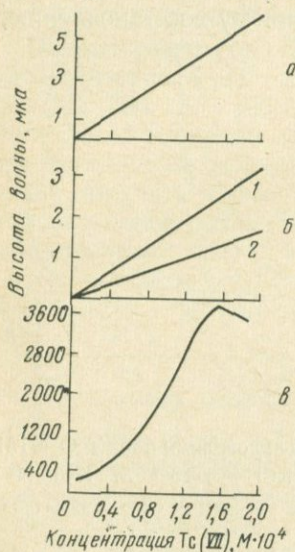


Рис. 23. Изменение высоты полярографической волны при различных рН в зависимости от концентрации Тс (VII) [295]

а — рН 2; $TcO_4^- + 4e^- \rightarrow Tc^{2+}$;
 б — рН 13 (1 — реакция $TcO_4^- + 3e^- \rightarrow Tc^{4+}$, 2 — реакция $Tc^{4+} + e^- \rightarrow Tc^{3+}$); в — рН 13; каталитическая волна

в смеси 0,1 М раствора КСl с рН 10 и фосфатного буферного раствора с рН 7 [245]. В этом растворе величина силы тока в интервале концентраций иона TcO_4^- $0,1 \div 1,1 \cdot 10^{-6}$ М прямо пропорциональна концентрации элемента. Метод был использован для определения технеция в продуктах деления урана и сбросных растворах атомной промышленности. В присутствии ионов тетрафениларсония, которые восстанавливаются при более положительном потенциале, чем пертехнетат-ион, необходимо удалить их из раствора катионообменным или другим методом.

Определение технеция в нейтральных растворах на фоне 1 М $NaClO_4$ предложено Кузиной, Ждановым и Спицыным [20]. В этих растворах наблюдается четкая диффузионная волна с потенциалом полуволны $-0,8$ в, соответствующая трехэлектронному восстановлению. На рис. 24 представлены полярограммы иона TcO_4^- в нейтральных растворах в зависимости от концентрации технеция. Величина предельного тока прямо пропорциональна концентрации элемента (по крайней мере в изученном интервале $5 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5}$ М), что позволяет довольно точно проводить определение технеция.

Кулонометрическое определение технеция. Терри и Циттель [327] разработали простой и быстрый метод определения технеция путем кулонометрического титрования при контролируемом потенциале $-0,78$ в (относ. нас. к. э.) в ацетатном буферном растворе триполифосфата (рН 4,7). В этих условиях диффузионный ток прямо пропорционален концентрации Тс (VII) в интервале концентраций 2,5—100 мкг Тс/мл. Относительная ошибка метода при определении 0,5—5 мкг равна $\pm 1\%$. Определению практически не мешают многие ионы: ReO_4^- , MnO_4^- , Ce^{4+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , однако

такие ионы, как Fe^{3+} , MoO_4^{2-} , Ru^{4+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , F^- и NO_3^- , мешают определению технеция. Для отделения технеция от мешающих примесей авторы рекомендуют использовать дистилляционный метод (см. стр. 90).

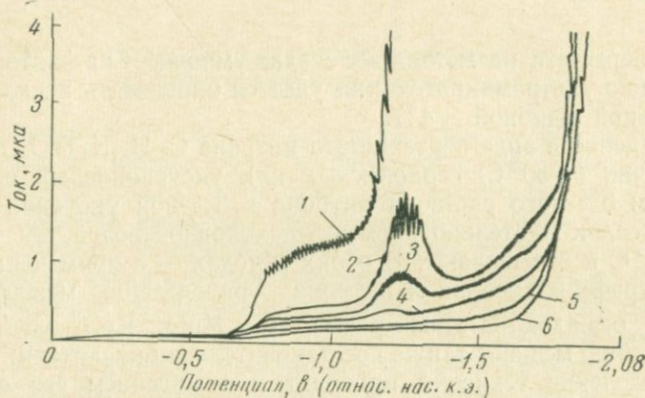


Рис. 24. Польярограмма иона TcO_4^- в нейтральных растворах при различных концентрациях технеция [20]:

1 — $8 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $2,2 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $1,64 \cdot 10^{-5}$ М; 4 — $1,11 \cdot 10^{-5}$ М;
5 — $0,52 \cdot 10^{-5}$ М; 6 — фон 1 N раствор NaClO_4 .

Потенциометрическое определение технеция. Путем потенциометрического титрования сульфатом хрома (III) Вайт и Томасон определяли миллиграммовые количества технеция [350].

Весовые методы

Весовые методы определения технеция основаны на осаждении семивалентного технеция в виде сульфида Tc_2S_7 , пертехнетата тетрафениларсония $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$ и пертехнетата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{TcO}_4$ и взвешивании полученных осадков.

Из трех методов определения наиболее распространено осаждение пертехнетата тетрафениларсония [158, 275, 334, 335].

Осаждение проводят из горячих нейтральных или щелочных сред с pH 8—9 при добавлении 0,05 М водного раствора $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$. Образующийся осадок пертехнетата тетрафениларсония несколько раз промывают холодной дистиллированной водой, высушивают при 110°C и взвешивают.

Метод позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты и прост в исполнении. Чувствительность определения составляет 5 мкг/мл.

Для определения еще меньших количеств технеция методом осаждения $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$ разработан метод с применением ультрамикровесов и другой специальной аппаратуры [192].

Осаждение технеция проводят из горячего ($\sim 70^\circ \text{C}$) карбонатного раствора с рН 8—10 и 0,25 М по NaCl путем добавления 1%-ного водного раствора хлорида тетрафениларсония. Через 2 часа осадок центрифугируют в течение 5 мин. и промывают несколько раз ледяной водой. Осадок сушат сначала 5 мин. при 100°C , затем 20 мин. при 110°C . После охлаждения осадка до комнатной температуры взвешивают его.

Для пересчета на металл вес осадка умножают на фактор 0,1811. С помощью ультрамикротехники удается определять 2 мкг Tc с относительной ошибкой $\pm 4\%$.

Осаждение в виде пертехнетата нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{TcO}_4$ проводят из горячих ($\sim 80^\circ \text{C}$) серноокислых или уксусноокислых растворов избытком 5%-ного раствора нитрона в 3%-ной уксусной кислоте [280]. Осадок тщательно промывают холодной водой, высушивают при 100°C и взвешивают. В обоих методах — с применением хлорида тетрафениларсония и нитрона — определению мешают ионы, которые осаждаются этими реагентами: MnO_4^- , ReO_4^- , ClO_4^- и т. п. Определению мешают также восстановители и окислители.

Определение технеция проводят и осаждением его сульфида [88, 294]. Сульфид технеция является часто конечным продуктом в схеме очистки технеция от примесей, поэтому по весу образующегося Tc_2S_7 судят о количестве технеция. Необходимым условием полного осаждения технеция является отсутствие в растворе восстановителей, переводящих Tc (VII) в более низкое валентное состояние. Осаждение проводят из соляноокислых или серноокислых горячих растворов (2—4 N) пропусканием сероводорода. Для удаления образующейся серы осадок осторожно промывают несколько раз сероуглеродом. Определению мешают элементы, образующие

Таблица 12

Чувствительность методов количественного определения технеция

Метод	Определяемые изотопы	Чувствительность, г
Весовой	Tc ⁹⁹	$(3 \div 5) \cdot 10^{-6}$
Спектрофотометрический	Tc ⁹⁹	$3 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$
Радиометрический	Tc ⁹⁹	$\sim 10^{-7}$
	Tc ^{99m}	$\sim 10^{-16}$
Спектральный	Tc ⁹⁹	10^{-7}
Полярграфический	Tc ⁹⁹	$5 \cdot 10^{-8}$
Масс-спектрометрический (с использованием метода изотопного разбавления)	Tc ⁹⁹ , Tc ⁹⁸ , Tc ⁹⁷	$5 \cdot 10^{-9}$
Нейтронно-активационный	Tc ⁹⁹	$2 \cdot 10^{-11}$
	Tc ⁹⁸	$3 \cdot 10^{-10}$

нерастворимые сульфиды. Метод позволяет определять технеций в растворах, содержащих до 3 мкг/мл Tc.

В табл. 12 приведены данные по чувствительности всех описанных методов определения.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

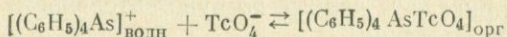
Определению технеция в продуктах деления или облученном молибдене обычно предшествуют концентрирование технеция и его отделение от мешающих элементов. При извлечении технеция из продуктов деления возникает проблема его отделения от изотопов рутения, которые, образуясь почти с такими же выходами, как и Tc⁹⁹, обладают, однако, несравненно большей активностью. При выделении технеция из облученного молибдена необходимо количественно отделить его не только от молибдена, но также и рения, который обычно присутствует в молибдене в виде ничтожных примесей и концентрируется вместе с технецием. Концентрирование и отделение технеция от сопутствующих элементов производят различными методами.

Экстракционное отделение технеция

Способность технеция эффективно экстрагироваться различными органическими соединениями использована во многих методах его отделения. Технеций извлекается органическими растворителями как в виде технециевой кислоты или ее солей, так и в виде различных комплексных соединений, в которых технеций находится в низших валентных состояниях. В практике аналитической химии чаще всего имеют дело с экстракцией семивалентного технеция в виде ионных ассоциатов, в состав которых входит ион TcO_4^- . По характеру извлечения такие ионные ассоциаты можно подразделить на группы: 1 — ассоциаты, содержащие большой органический катион или основание; 2 — ассоциаты, содержащие неорганические катионы.

В первом случае экстракция иона TcO_4^- , связанного с органическими катионами (например, с тетрафениларсонием $(C_6H_5)_4As^+$ [329, 330, 334, 335], трифенилгуанидинием [317], хинолином [43], метилкаприлхлоридом [296]), основана на высокой растворимости образующегося ионного ассоциата в различных органических растворителях, причем растворимость зависит от того, насколько его структура подобна структуре этих растворителей. Для экстракции соединений этого типа особенно эффективны неполярные растворители: бензол, хлорекс (β , β -дихлордиэтиловый эфир), нитробензол и другие, которые практически не смешиваются с водой. Например,

при извлечении пертехнетата тетрафениларсония хлороформом константа равновесия реакции экстракции



составляет $3 \cdot 10^6$. На экстракцию существенное влияние оказывает концентрация хлорид-ионов, так как повышение их концентрации уменьшает концентрацию реагента в катионной форме. Коэффициент распределения в этом случае пропорционален концентрации реагента и обратно пропорционален концентрации иона Cl^- [330, 334, 335].

Другой тип ионных ассоциатов, представляющих собой технециевую кислоту или ее соли с неорганическими катионами, извлекается только полярными сильноосновными растворителями. Экстракция пертехнетат-иона неполярными растворителями, в том числе алифатическими, ароматическими и хлоропроизводными углеводородов, незначительна независимо от диэлектрической постоянной растворителя (табл. 13). В процессе извлечения технеция большую роль играют донорно-акцепторные взаимодействия. Поэтому необходимым условием для эффективной экстракции технеция (VII) является наличие в молекуле органического растворителя электронно-донорного атома (кислорода или азота). При извлечении технеция из кислых сред спиртами, альдегидами, три-н.бутилфосфатом и кетонами в фазе растворителя находятся, по-видимому, ионные ассоциаты общего вида $H_9O_4S_n^+(H_2O)_xS_mTcO_4^-$, а при экстракции из щелочных сред — $S_zMe^{x+}(H_2O)_nS_m(OH)_yS_t(TcO_4)_x$, где S — молекула растворителя, Me^{x+} — неорганический катион [4].

Однако присутствие донорного атома в молекуле органического растворителя является недостаточным условием для экстракции технеция. Так, эфиры и сложные эфиры являются более основными, чем кетоны и азотсодержащие соединения, но последние намного лучше экстрагируют технеций, чем первые. Бойд и др. [87] объяс-

Таблица 13

Экстракция технеция (VII) органическими растворителями [87]

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Коэффициент распределения	
		1 N H ₂ SO ₄	1 N NaOH
1,2-Дихлорэтан	10,4	<0,01	<0,01
Хлороформ	4,8	<0,001	<0,001
Бензол	2,3	0,017	<0,001
Четыреххлористый угле- род	2,2	0,004	<0,01
н. Гексан	1,9	0,005	0,003

няют этот факт различием диэлектрических постоянных у растворителей: чем больше диэлектрическая постоянная основного растворителя, тем лучше он экстрагирует технеций. Кроме того, существенно влияние стерических факторов. Строение экстрагента оказывает существенное влияние на экстракцию технеция. Так, в гомологических рядах спиртов, кетонов и альдегидов экстракция уменьшается с увеличением углеводородных цепей в молекуле растворителя. Циклические соединения эффективно экстрагируют технеций (VII). Данные по экстракции Tc (VII) некоторыми полярными сильноосновными растворителями представлены в табл. 14.

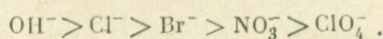
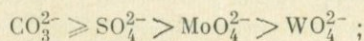
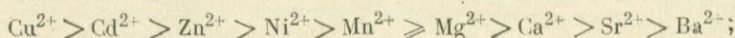
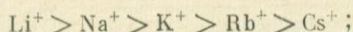
Таблица 14

Экстракция технеция полярными растворителями [87]

Растворитель	Коэффициент распределения		
	1 N H ₂ SO ₄	1 N Na ₂ SO ₄	1 N NaOH
Ацетон [21]	—	—	3 *
Метилэтилкетон [289]	—	—	20,5
Циклогексанон	93	14	6,3
Изоамиловый спирт [4]	14,8 *	3,9 *	0,22 *
Циклогексанол	32	3,6	0,77
Бензиловый спирт	3,1	0,36	0,13
Диэтиловый эфир	0,029	0,003	0,002
Диизопропиловый эфир	0,012	0,002	0,001
Три-н.бутилфосфат	44	8,3	7,5

* Экстракция проводилась из 2 N растворов H₂SO₄, Na₂SO₄, NaOH.

Извлечение ионных ассоциатов Tc (VII) зависит от природы высаливающих кислот и солей, их концентрации и характера гидратации аниона. По своему действию ионы высаливающих агентов располагаются в следующие ряды:



Влияние некоторых анионов на извлечение Tc^{99m} метилэтилкетонем представлено на рис. 25. Обычно в качестве высаливателей

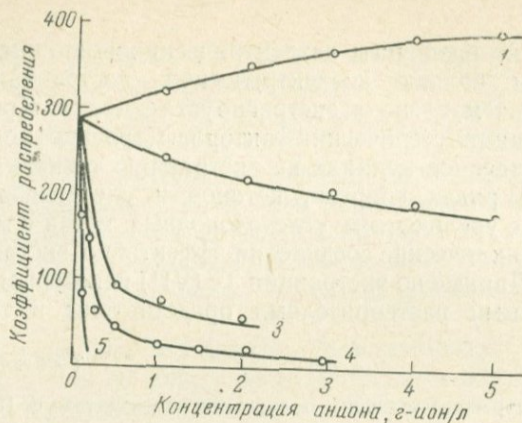


Рис. 25. Влияние посторонних анионов на экстракцию Tc^{99m} метилэтилкетонем из 2M раствора K_2CO_3 [16]

1 — $KMnO_4$; 2 — KOH ; 3 — KCl ; 4 — $NaNO_3$;
5 — $KReO_4$

при экстракции кетонами и другими растворителями используют концентрированные растворы щелочей или карбонатов щелочных металлов.

Экстракция технеция аминами происходит по механизму ионного обмена [87, 289]. Как уже отмечалось, амины — сильноосновные растворители, которые наиболее эффективно экстрагируют $Tc(VII)$ из щелочных или карбонатных растворов [10, 11, 87, 94, 160, 256, 289]. Влияние нитрат- и других ионов на экстракционное извлечение технеция «жидкими аминами» аналогично их влиянию на сорбцию TcO_4^- анионитами — «твердыми аминами», что подтверждает ионообменный механизм экстракции. Это видно из табл. 15

Таблица 15

Коэффициенты распределения при экстракции технеция пиридином из 2 N $NaOH$ и сорбции на анионите дауэкс-1 из 0,25 N $NaOH$ [289]

Концентрация $NaNO_3$, M	Коэффициент распределения		Концентрация $NaNO_3$, M	Коэффициент распределения	
	Экстракция	Сорбция		Экстракция	Сорбция
0	54	4500	2,0	—	190
0,5	19	575	3,0	—	142
1,0	16	340	4,0	—	121
1,5	12	—	5,0	—	122

и из значений коэффициентов распределения технеция при экстракции [289] и сорбции [38] из 1 М растворов кислот:

	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HClO ₄
Анионит АВ-17	680	550	230	1,6
Триоктиламин	580	110	26	0,44

Производные пиридина менее растворимы в водной фазе, чем пиридин, поэтому они более эффективно экстрагируют технеций даже и из нитратных растворов. Например, коэффициенты распределения технеция (*D*) при экстракции из 2М растворов (NH₄)₂CO₃ с высокой концентрацией нитрат-иона пиридином и 2-метилпиридином составляют 7,5 и 242 соответственно [289]. 3-Метил- и 4-метилпиридин дают еще более высокие значения *D*. 2,4-Диметилпиридин экстрагирует технеций из смешанных растворов 4N NaNO₃ и 0,5N NaOH с коэффициентом распределения 50. Производные пиридина, следовательно, являются наиболее перспективными экстрагентами для извлечения технеция из нитратных растворов.

Таблица 16

Коэффициенты распределения Tc и Re при экстракции пиридином из раствора 0,25 N NaOH + 2,0 M Na₂CO₃ в зависимости от концентрации элементов в водной фазе [289]

Концентрация элементов, М	Коэффициент распределения	
	Tc	Re
0,16	—	28
0,17	94	—
0,08	203	37
0,04	324	46
0,008	740	64

Влияние концентрации технеция на экстракцию его различными растворителями проявляется по-разному. Так, например, при извлечении технеция и рения из кислых сред спиртами и три-н.бутилфосфатом коэффициенты распределения остаются постоянными в области концентраций 10⁻⁸—10⁰ М, а для кетонов падают с увеличением концентрации >10⁻³ М. Резкое уменьшение *D* (~ в 8 раз) при увеличении концентрации технеция и рения от 8,7·10⁻³ до 1,6·10⁻¹ М наблюдается и в случае извлечения аминами (табл. 16). По-видимому, это обусловлено ограниченной растворимостью соответствующих сольватов в растворителях.

Способность технеция слабо экстрагироваться из перхлоратных растворов и почти не экстрагироваться неполярными растворителями используют для рекстракции технеция в водную фазу либо встряхиванием органической фазы с перхлоратным раствором, либо путем разбавления экстрагента неполярным растворителем.

Как было показано в работе [284], при 3—4-кратном разбавлении метилэтилкетона гексаном коэффициент распределения в системе органический растворитель — вода очень мал и равен $\sim 6 \cdot 10^{-5}$, а при замене воды на раствор 2N NH_4OH — $\sim 6 \cdot 10^{-4}$.

Экстракционному извлечению технеция в виде ионных ассоциатов посвящено значительное количество работ. В общем показано, что наилучшими экстрагентами из кислых сред являются спирты, кетоны, три-н.бутилфосфат, из щелочных — циклические амины, четвертичные аммониевые соли, кетоны. Кроме работ Бойда и Ларсена [87] и Герлита [3], которые изучили экстракцию пертехнетат-иона большим числом экстрагентов, проведены более детальные исследования экстракционного извлечения этого элемента пиридином и производными пиридина [11, 94, 108, 109, 187, 212, 289, 332], триоктиламином [10, 108, 109] и триизооктиламином [216], триауриламином [75, 114, 115, 256], три-н.бутилфосфатом [43, 97, 210], три-н.октилфосфиноксидом [349] и другими производными фосфорной кислоты [10, 216], изоамиловым спиртом [333], метил-

Т а б л и ц а 17

Экстракция комплексных соединений технеция

Комплексообразователь	Экстрагент	Литература
Роданид	Спирты, кетоны, эфиры; раствор триоктилфосфиноксида и триоктиламинхлорида в циклогексане и дихлорэтане	[3, 8, 29, 82, 123, 181]
n-Тиокрезол	Хлороформ, эфир, бензол, CCl_4 , толуол	[52]
1,5-Дифенилкарбонгидразид	CCl_4	[248]
Соляная кислота	Раствор триоктиламина в циклогексане и тетрафениларсония в хлороформе	[57, 82]
Ксантогенат калия	Хлороформ, CCl_4	[191]
Толуол-3,4-дитиол	CCl_4	[247]
α -Пиколиновая кислота	Хлороформ	[51]
Сульфосалициловая кислота	»	[51]
Купферон	Хлороформ, эфир	[299]

изобутилкетон [332, 334], метилэтилкетон [1, 46, 282, 289] и ацетоном [21, 44], гексаном [257] и диэтиловым эфиром [63, 262, 299].

Кроме извлечения технеция в виде ионных ассоциатов, в аналитической химии часто используют экстракцию различных комплексных соединений технеция в низших валентных состояниях. Многие из них являются внутриккомплексными соединениями, хорошо растворимыми в неполярных растворителях. Экстракция этих соединений используется в основном при спектрофотометрическом определении технеция и реже для отделения его от примесей. В табл. 17 приведены сведения по экстракции соединений технеция различными органическими растворителями.

Отделение технеция от урана и продуктов деления

Экстракционные методы концентрирования технеция и его отделения от продуктов деления, по-видимому, наиболее эффективны. Одна из первых работ в этом направлении — работа Трибала и Бейдона [335], которые экстрагировали технеций раствором хлорида тетрафениларсония в хлороформе. Методика выделения заключается в следующем.

Облученную окись урана UO_2 растворяют в H_2SO_4 и раствор обрабатывают персульфатом аммония для окисления ионов J^- до элементарного иода, который экстрагируют толуолом. Водный раствор кипятят для удаления следов иода, нейтрализуют $(NH_4)_2CO_3$ и повторно обрабатывают персульфатом аммония. Затем экстрагируют технеций (VII) раствором хлорида тетрафениларсония в хлороформе. Реэкстракцию технеция осуществляют растворами $HClO_4$ или H_2SO_4 .

Для выделения технеция из производственных растворов и его очистки широкое применение получили такие экстрагенты, как амины и кетоны. Экстракция технеция пиридином из щелочных нитратных сред позволяет не только практически количественно, но и селективно извлекать технеций. Это видно из табл. 15 и 18, в которых приведены коэффициенты распределения технеция и некоторых других продуктов деления урана при экстракции этим реагентом.

На опытном заводе по переработке отходов Окридджской Национальной лаборатории концентрирование технеция на первых ста-

Таблица 18

Коэффициенты распределения различных продуктов деления урана при экстракции пиридином из раствора 0,25 N NaOH + 2,0 M Na_2CO_3 [289]

Изотоп	Коэффициент распределения
Tc ⁹⁹	$7,4 \cdot 10^2$
Cs ¹³⁷	$2,87 \cdot 10^{-3}$
Ru ¹⁰⁶	$1,27 \cdot 10^{-1}$
Zr ⁹⁵ , Nb ⁹⁵	$6 \cdot 10^{-4}$
Eu ¹⁵²⁻¹⁵⁵	$6 \cdot 10^{-3}$
Sr ⁹⁰	$3,48 \cdot 10^{-3}$

диях проводили методом осаждения (см. стр. 84), однако в дальнейшем осаждение сульфидов заменено двухкратной экстракцией пиридином из растворов $0,25 N NaOH + 2 M Na_2CO_3$ [289]. После отгонки пиридина с водяным паром (пиридин образует с водой азеотропную смесь, кипящую при $93^\circ C$) водную фазу промывали неполярными растворителями, такими, как хлороформ, бензол, керосин, для удаления органических примесей и насыщали $(NH_4)_2CO_3$. Из $4 M$ раствора $(NH_4)_2CO_3$ производили кристаллизацию NH_4TcO_4 при $0^\circ C$. Несколько раз производили перекристаллизацию, пока не получали раствор технеция, не содержащий органических примесей. Последнюю кристаллизацию осуществляли из воды. По мнению Римшау и Маллинга [289], кристаллизацию солей технеция целесообразнее проводить из насыщенных растворов аммониевых, а не калиевых солей вследствие их лучшей растворимости (что ускоряет процесс) и легкости последующего получения металла. Описанный способ позволяет получить технеций в химически и радиохимически чистом состоянии.

С применением экстракции аминами [108, 109] были выделены килограммовые количества технеция из заводских отходов, остающихся после фторирования облученного в реакторах урана. Извлечение технеция производили многократной экстракцией 2,4-диметилпиридином с последующей очисткой путем экстракции триоктиламином в бензоле и многократной кристаллизацией пертехнетата аммония из раствора NH_4NO_3 .

Для этой цели эффективна также экстракция технеция $0,3 M$ раствором трилауриламины в органическом растворителе [114, 115]. После удаления урана промыванием органической фазы $0,5 N$ раствором HNO_3 и нептуния — $0,1 N$ раствором H_2SO_4 технеций реэкстрагировали растворами $1 N NH_4OH$ или $4N NaOH$.

Разработан метод экстракционного извлечения технеция из сернокислых растворов продуктов деления с применением раствора ТБФ в керосине [97]. Экстракция проводится из $2N H_2SO_4$ 45%-ным раствором ТБФ в керосине. Изменение концентрации кислоты в интервале $1,5-4,0 M$ практически не влияет на извлечение. Для более полной очистки от осколков деления $Zr^{95} - Nb^{95}$ перед экстракцией технеция добавляют в водный раствор NaF ($0,025 M$), а также несколько капель 30%-ной H_2O_2 , чтобы гарантировать наличие в растворе только ионов TcO_4^- . Коэффициенты очистки от циркония — ниобия и рутения в процессе экстракции и промывки органической фазы составили $6 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^3$ соответственно. Реэкстракцию технеция проводят водой при отношении объемов водной и органической фаз, равном $20 : 1$. В этих условиях 99,5% технеция переходит в водную фазу. Для удаления ионов урана и плутония раствор пропускают через катионообменную колонку, что позволяет очистить технеций от этих элементов с коэффициентом очистки $\sim 10^6$.

Несмотря на эффективное извлечение технеция из сернокислых сред трибутилфосфатом, последний не нашел широкого применения для концентрирования технеция из производственных растворов из-за отрицательного влияния на экстракцию нитрат-иона (коэффициенты распределения при экстракции из 0,5 и 4 М HNO_3 равны 1,36 и 0,04 соответственно).

Для выделения миллиграммовых количеств технеция из сбросных нитратных растворов Спицын и Кузина с сотр. [44] применили экстракционный метод с использованием ацетона. Извлечение проводят из 3 N раствора NaOH . При трехкратной экстракции с последующей промывкой органической фазы щелочным или карбонатным раствором извлекается $\sim 98\%$ технеция с коэффициентом очистки порядка 10^4 . Резэкстракцию технеция производят путем отгонки ацетона.

Существует несколько экстракционных методов отделения технеция от рутения с применением различных экстрагентов. Наиболее эффективным является метод разделения, основанный на экстракции технеция в виде пертехнетата трифенилгуанидиния хлорексом (β , β' -дихлордиэтиловым эфиром) из сернокислых сред [31]. На рис. 26 показано влияние концентрации H_2SO_4 на извлечение пертехнетат-, перренат- и молибдат-ионов хлорексом из растворов, содержащих трифенилгуанидинийхлорид. Технеций и рений экстрагируются с высокими коэффициентами распределения во всем изученном интервале концентраций кислоты, в то время как молибден экстрагируется значительно хуже. Рутений в виде катионов Ru^{3+} и Ru^{4+} , а также нитрозокомплексов вообще не экстрагируется в этом случае. Методика разделения состоит в следующем.

К сернокислому раствору пертехнетата, содержащему Ru^{106} , добавляют 1—5 мл 1%-ного водного раствора хлорида трифенилгуанидиния (концентрация последнего должна быть в 5—7 раз выше концентрации технеция) и после перемешивания экстрагируют технеций равным или меньшим объемом хлорекса. Органическую фазу промывают разбавленным раствором H_2SO_4 и резэкстрагируют технеций 4 N раствором NH_4OH .

Технеций и рутений можно разделять экстракцией технеция три-н.бутилфосфатом в керосине из сернокислых растворов [97].

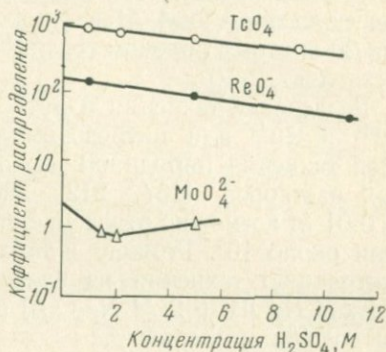


Рис. 26. Экстракция индикаторных количеств технеция, рения и молибдена хлорексом в присутствии хлорида трифенилгуанидиния [31].

Концентрация хлорида трифенилгуанидиния 0,1 вес. %

Для экстракции используют 45%-ный раствор ТБФ в керосине, предварительно промытый равным объемом 3%-ного раствора Na_2CO_3 для удаления органических примесей и приведенный в равновесие с 2—4 М раствором H_2SO_4 . Извлечение проводят из растворов серной кислоты той же концентрации, промывают затем органическую фазу 2—4 М раствором H_2SO_4 и реэкстрагируют технеций 20-кратным объемом воды. Фактор очистки технеция от рутения составляет $2 \cdot 10^3$.

Разделение технеция и рутения, находящегося в виде катионов Ru^{3+} и Ru^{4+} или нитрозокомплексов, удобно проводить экстракцией технеция пиридином или производными пиридина из щелочных растворов [187, 212, 289]. При концентрации технеция $< 0,01$ М возможно отделение его от рутения с коэффициентом очистки около 10^5 . Римшау и Маллинг [289] предложили проводить экстракцию технеция из слабощелочных карбонатных растворов ($0,25$ N NaOH + 2 М Na_2CO_3) реагентом, насыщенным упомянутыми солями и щелочью.

Для отдельного выделения этих элементов из продуктов деления урана предложено проводить вначале экстракцию технеция пиридином из 4 N раствора NaOH в отсутствие окислителей, а затем после добавления к водной фазе NaOCl (для окисления ионов рутения до RuO_4^-) экстракцию рутения пиридином [212].

Довольно эффективен также метод отделения технеция от рутения экстракцией первого метилэтилкетонам или ацетоном [3, 44, 46, 212, 289]. Разделение проводят из щелочных (3 — 5 N NaOH) или карбонатных (3 М K_2CO_3) сред. Органическую фазу промывают щелочным или карбонатным раствором для удаления примесей рутения и реэкстрагируют технеций одним из упомянутых выше методов. Фактор очистки технеция от рутения составляет $\sim 10^5$.

Технеций эффективно отделяется от рутения экстракцией первого $0,05$ М хлороформным раствором хлорида тетрафениларсония из аммиачных ($0,5\%$ NH_4OH) и солянокислых растворов (до 5% HCl) [338].

Отделение технеция от молибдена

Наиболее ранним и самым эффективным экстракционным методом разделения технеция и молибдена является метод с применением хлорида тетрафениларсония [330, 331, 334, 335, 338]. Молибдат-ион не взаимодействует с этим реагентом и не извлекается хлороформом, в то время как образующийся пертехнетат тетрафениларсония $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$ хорошо растворяется в неполярных растворителях. Экстракцию проводят из слабокислых или щелочных сред (pH 11—12). К раствору добавляют хлорид тетрафениларсония, чтобы конечная концентрация его в растворе была в 3—5 раз выше

концентрации технеция (в случае извлечения Tc^{99m} достаточно добавить $\sim 5 \cdot 10^{-5} M$), и после перемешивания растворов экстрагируют технеций хлороформом в течение 5 мин. Перед экстракцией целесообразно добавлять небольшие количества окислителя, например H_2O_2 , во избежание восстановления иона TcO_4^- примесями в органических реагентах. Органическую фазу промывают разбавленным раствором щелочи, содержащим достаточную концентрацию иона тетрафениларсония ($\sim 5 \cdot 10^{-5} M$) для предупреждения преждевременной реэкстракции TcO_4^- в водную фазу. Кроме описанной методики, для экстракции можно использовать хлороформенный раствор, содержащий хлорид тетрафениларсония. Реэкстракцию технеция проводят водой. За одну промывку реэкстрагируется около 85% технеция. Наиболее полной реэкстракции достигают путем встряхивания органической фазы с растворами 0,2 N $HClO_4$ или 12 N H_2SO_4 .

Из аммиачных и солянокислых (до 5% HCl) растворов экстракция с помощью хлороформенного раствора хлорида тетрафениларсония дает высокое извлечение Tc^{99m} ($D \approx 10^3$) и практически полную очистку от молибдена и рутения [338]. Однако в дальнейшем методика усложняется операциями по отделению иона тетрафениларсония от TcO_4^- . Методика выделения заключается в следующем.

Облученный нейтронами молибдат аммония растворяют в 0,5%-ном растворе NH_4OH и Tc^{99m} экстрагируют 0,05 M раствором хлорида тетрафениларсония в хлороформе. После разделения фаз хлороформ отгоняют, сухой остаток растворяют в воде и раствор пропускают через колонку катионита дауэкс-50 \times 2. Ион тетрафениларсония сорбируется катионитом, а технеций проходит с раствором.

Пиридин хотя и дает очень высокое извлечение, однако обладает высокой температурой кипения, что осложняет реэкстракцию технеция: отгонка пиридина производится с водяным паром. Кроме того, пиридин обладает неприятным запахом и довольно токсичен. Поэтому для выделения Tc^{99m} этот экстрагент применяют очень редко. Например, он был использован японскими исследователями [87] для выделения Tc^{99m} из облученного протонами молибдена.

Разработан метод выделения Tc^{99m} из облученного нейтронами молибдена экстракцией триизооктиламином [216a]. Вместе с технецием в органическую фазу переходит менее 0,5% молибдена.

Облученную MoO_3 растворяют в $NaOH$, раствор подкисляют до 1 M HCl и Tc^{99m} экстрагируют триизооктиламином в 1,2-дихлорэтаноле.

Применение ацетона и метилэтилкетона оказалось эффективным и при извлечении технеция из облученного нейтронами молибдена [1, 4, 6, 21].

Облученную MoO_3 растворяют при нагревании в 3—4 *N* растворе КОН или NaOH в присутствии небольших количеств H_2O_2 и из раствора экстрагируют технеций метилэтилкетонем или ацетоном в течение 5—10 мин. Органическую фазу промывают небольшими объемами 3—4 *M* раствора K_2CO_3 для удаления примесей молибдена и радиоактивных элементов.

В качестве высаливателя служит присутствующий в растворе молибдат, однако можно в водный раствор перед экстракцией добавлять карбонаты щелочных металлов до концентрации 2—3 *M*, которые повышают извлечение.

Для разделения технеция и молибдена использовано различие в экстрагируемости их комплексных соединений с *n*-тиокрезолом [52]. В уксуснокислой среде оба элемента восстанавливаются реагентом до более низкого валентного состояния, по-видимому, до Tc (V), с образованием комплексных соединений. Соединение технеция хорошо извлекается хлороформом, в то время как синий осадок тиокрезолата молибдена не растворяется в этом растворителе. Разделение возможно также в присутствии восстановителей, например, хлорида олова. В этом случае восстановленный до более низкого валентного состояния молибден образует с *n*-тиокрезолом коричневый осадок, также не растворимый в растворителях. Следует отметить, что во время встряхивания следовые количества молибдена диффундируют в хлороформенный слой, и для их удаления органическую фазу необходимо промыть 20%-ным раствором уксусной кислоты, содержащим *n*-тиокрезол.

Разделение технеция и молибдена проводят также экстракцией молибдена из солянокислых растворов эфиром [82, 279, 280, 351]. В этом случае наилучшие результаты получены при экстракции молибдена диэтиловым эфиром из раствора 1 *M* HCl + 1 *M* NH_4SCN [351]. В водной фазе остается радиохимически чистый технеций с выходом ~80%.

В работе [27] облучали нейтронами хлороформенный раствор гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и затем водой извлекали радиохимически чистый Tc^{99m} .

Отделение технеция от рения

Ионы пертехнетата и перрената ведут себя почти аналогично при экстракции, однако, используя различную их способность к восстановлению, можно достигнуть в некоторых случаях эффективно разделения этих элементов.

Частичное разделение технеция и рения в виде купферонатов пертехнетат- и перренат-ионов было предложено Салария и др. [299]. Последние установили, что оба элемента образуют комплексные соединения с купфероном в сернокислой среде, растворимость которых в хлороформе различна. Методика разделения состоит в следующем.

Из 10 мл 4 М H₂SO₄, содержащей 10⁻³ М Re (VII) и 1,89·10⁻⁴ М Tc (VII), экстрагируют технеций путем встряхивания раствора с 55 мл хлороформа, содержащего купферон (120 мл хлороформа приводят в равновесие с 10 мл 1%-ного раствора купферона в 4 N H₂SO₄). После разделения фаз операцию извлечения технеция из водной фазы хлороформом повторяют. Органические фазы объединяют, промывают 10 мл хлороформа и определяют в органической фазе технеций и в водной фазе — рений.

При отношении объемов органической и водной фаз, равном 5,5, извлечение технеция и рения составляет в процессе двукратной экстракции 74 и 11% соответственно. Получить количественное разделение элементов этим методом не удается.

Наиболее эффективный метод разделения технеция и рения разработан Поздняковым и Спиваковым [33]. Он основан на том факте, что технеций в отличие от рения восстанавливается (по-видимому, до шестивалентного состояния) в щелочной среде (3—6 N NaOH) серноокислым гидразином и не экстрагируется метилэтилкетонем. Коэффициент распределения технеция резко уменьшается (в ~ 1000 раз) в интервале концентраций от 2 до 3 N NaOH и далее с увеличением щелочности раствора остается постоянным; коэффициент распределения рения практически не зависит от концентрации NaOH. Кроме того, коэффициент распределения рения мало изменяется и от концентрации серноокислого гидразина (вплоть до 3·10⁻² М) в растворе, в то время как для технеция при увеличении концентрации гидразина от 0,6·10⁻² до 1,8·10⁻² М наблюдается уменьшение коэффициентов распределения в 2500 раз. Влияние продолжительности действия гидразина в растворе до момента экстракции на извлечение технеция и рения представлено в табл. 19.

Таблица 19

Зависимость коэффициентов распределения Tc и Re от времени действия гидразина в растворе

Время, мин.	Коэффициент распределения	
	Tc	Re
1	7,30	11,0
3	2,86	10,6
5	0,028	10,0
7	0,0047	10,0
10	0,0045	9,7
15	0,0045	—

Методика разделения заключается в следующем.

К смеси технеция и рения в виде TcO₄⁻ и ReO₄⁻ в 3—6 N NaOH (KOH) добавляют серноокислый гидразин так, чтобы концентрация последнего в растворе составляла 2,5—3·10⁻² М. Полученный раствор перемешивают и через 7—10 мин.

экстрагируют рений равным объемом метилэтилкетона в течение 2—3 мин. Для полного отделения рения от технеция необходима 2—3-кратная экстракция. После двукратной экстракции в водной фазе остается 99% технеция и всего лишь 0,8% рения.

На способности технеция восстанавливаться в уксуснокислой среде *n*-тиокрезолом и образовывать комплексное соединение, которое хорошо растворяется в неполярных растворителях (хлороформе, толуоле, бензоле), основано разделение технеция и рения [52]. Последний в этих условиях не восстанавливается и не реагирует с реагентом. В органическую фазу переходит до 1% рения.

Хроматографическое отделение технеция

Ионообменная хроматография

Пертехнетат-ион отличается от многих других анионов чрезвычайно высокой сорбцией на сильноосновных анионитах [38, 81, 182, 257, 274]. Перренат-ион также сильно сорбируется такими анионитами, однако в несколько меньшей степени, чем пертехнетат-ион. Отношение коэффициентов распределения ионов TcO_4^- и ReO_4^- лежит в пределах 1,6—2, т. е. такое же, как и для пары редкоземельных элементов. Высокая сорбируемость ионов TcO_4^- и ReO_4^- обусловлена, по-видимому, незначительной гидратацией этих анионов, а небольшие различия в их сорбции — близкими размерами ионов [38].

Сорбция технеция различными анионитами из растворов $NaNO_3$ изучена в работах [38, 289, 290]. Коэффициенты распределения технеция между некоторыми отечественными анионитами и растворами $NaNO_3$ уменьшаются в ряду АВ-17 > АВ-18 > ЭДЭ-10П > АВ-16 (рис. 27) [38]. Наибольшее поглощение наблюдается на анионите АВ-17, содержащем сильноосновные четвертичные аммониевые группы — $N^+(CH_3)_3$ (примерно такое же поглощение характерно и для смолы дауэкс-1 \times 8 с такими же активными группами), и значительно меньше — на монофункциональном анионите АВ-18, содержащем менее основные пиридиновые активные группы, и на смолах АВ-16, ЭДЭ-10П со вторичными и третичными аминогруппами.

На сорбцию технеция существенное влияние оказывает природа раствора и концентрация растворенного вещества [38, 182, 221, 264]. Так, поглощение из растворов различных кислот проходит неодинаково и увеличивается в следующей последовательности: $HClO_4 < HNO_3 < H_2SO_4 < HCl$. Сорбция технеция зависит также и от кислотности раствора. Как видно из рис. 28, технеций сорбируется значительно лучше из растворов нейтральных солей, чем из растворов кислот с теми же анионами, что, вероятно, обусловлено как образованием в довольно кислых средах малодиссоциированной технециевой кислоты, так и различием в коэффициентах активностей

ионов в фазе ионита, находящимся в равновесии с данным раствором [262].

Влияние концентрации кислоты на сорбцию технеция проявляется для отдельных кислот по-разному. Если из растворов HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 поглощение технеция резко уменьшается при увеличении концентрации кислот, то при сорбции из растворов HCl коэффициенты распределения остаются практически постоянными при

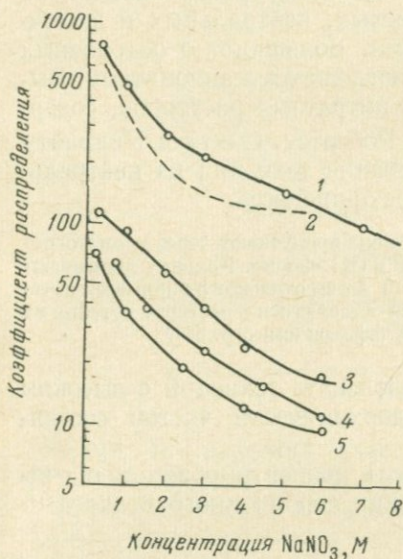


Рис. 27. Сорбция технеция анионитами из растворов NaNO_3 [38]

Аниониты: 1 — АВ-17; 2 — дауэкс-1; 3 — АВ-18; 4 — ЭДЭ-10; 5 — АВ-16

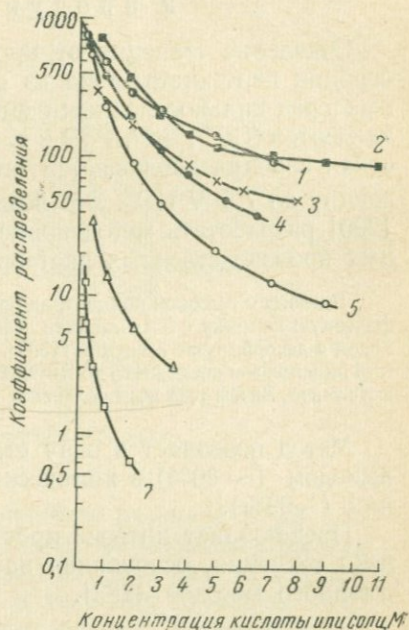


Рис. 28. Коэффициенты распределения технеция между анионитом АВ-17 и растворами различных кислот и солей

1 — NaNO_3 ; 2 — HCl ; 3 — $\text{NaNO}_3 + 0,25\text{M NaOH}$; 4 — H_2SO_4 ; 5 — HNO_3 ; 6 — NaClO_4 ; 7 — HClO_4

концентрации $\text{HCl} > 6 \text{ M}$ [17, 38]. Аномальный ход кривой на рис. 28 для растворов HCl обусловлен восстановлением Tc(VII) соляной кислотой до более низкого валентного состояния с образованием хлорокомплексов, хорошо сорбируемых анионитами. Высокая сорбция на анионите АВ-17 характерна и для комплексного иона TcCl_6^{2-} . Коэффициенты распределения этого иона между анионитом и растворами HCl различной концентрации весьма велики ($\sim 10^3$) и практически не зависят от концентрации HCl [32].

Изучено поведение технеция на анионите АВ-17 в растворах фтористоводородной кислоты [28]. Технеций и другие элементы сорби-

руются из 1 М раствора HF и при последующем промывании колонки фтористоводородной кислотой возрастающей концентрации технеций вымывается 20 М HF вместе с Ti, Zr, Pd, Sn, Hf, W, Ir и Re.

Сорбция ионов технеция на катионите дауэкс-50×4 из 9 М растворов HCl и HClO₄ очень мала (десятые доли процента) [265].

Отделение технеция от урана и продуктов деления

Отделение технеция от продуктов деления урана основано на сорбции пертехнетат-иона из слабокислых, нейтральных и щелочных сред сильноосновными анионитами. Большинство осколочных элементов (Cs¹³⁷, Sr⁹⁰, PЗЭ и т. д.) не поглощаются анионитами. Высокая сорбция наблюдается также из нитратных растворов, содержащих до 7,5 N NO₃⁻. Это позволило Робертсу, Смиту и Уилрайту [290] разработать метод концентрирования технеция из нейтральных производственных растворов пурекс-процесса.

Раствор с высокой концентрацией нитрат-иона пропускают через хроматографическую колонку с 5 л анионита деацидит FF в OH⁻-форме. Колонку промывают водой и десорбируют технеций HNO₃. Технеций затем очищают от примесей рутения окислением последнего до RuO₄ и сорбцией оставшегося в растворе рутения на катионите. Затем технеций осаждают в виде сульфидов (см. стр. 84).

Метод позволяет в одну стадию извлекать технеций с высоким выходом (~80%) в химически и радиохимически чистом состоянии (~99%).

Представляет интерес простая схема концентрирования и очистки технеция, основанная на сочетании сорбционного и экстракционного методов [282].

Кислые нитратные растворы продуктов деления урана обрабатывают NaOH и щелочные растворы пропускают через колонку с сильноосновным анионитом. Технеций затем вымывают HNO₃, в элюат прибавляют щелочь до концентрации 2—4 М и экстрагируют технеций метилэтилкетонем (см. стр. 68).

Отделение технеция от молибдена

Для хроматографического отделения технеция от молибдена используют различную сорбцию молибдат- и пертехнетат-ионов из щелочных и кислых растворов. Так, коэффициент распределения иона MoO₄²⁻ между анионитом дауэкс-1×8 и 3 М раствором NaOH составляет 12, в то время как коэффициент распределения иона TcO₄⁻ в тех же условиях равен 10³, т. е. на 2 порядка выше [57, 145]. Из солянокислых растворов молибдат-ион сорбируется также значительно слабее, чем пертехнетат-ион. Поэтому молибден легко вымывается растворами щелочей или HCl, в то время как для вымывания сорбированного технеция используют HNO₃, перхлора-

ты или роданиды. Ниже описаны методики разделения элементов с применением этих растворов.

Хэлл и Джонс [165] использовали для вымывания молибдена 10%-ный раствор NaOH, технеций вымывали 0,5 N раствором NH_4SCN . Разделение проводили на колонке анионита амберлит IRA-400 в ClO_4^- -форме со скоростью 1,9 мл/мин. Эффективность разделения была удовлетворительной.

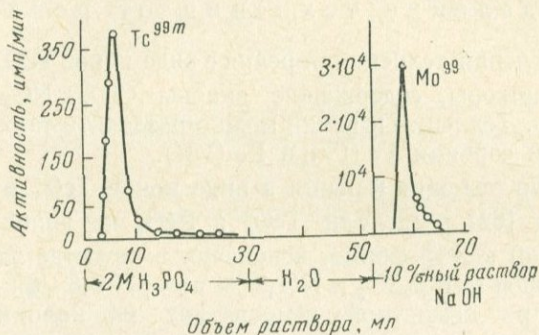


Рис. 29. Хроматограмма разделения Tc^{99m} и молибдена на анионите ЭДЭ-10П в PO_4^{3-} -форме [36]

Размер колонки $12 \times 0,5$ см; зернение анионита 100—150 меш

Андерс [57] разделял технеций и молибден на анионите дауэкс-1 $\times 8$ (200—400 меш) в OH^- -форме. Вначале вымывается молибден 3 N раствором NaOH, а затем технеций 1 M раствором HClO_4 или NH_4ClO_4 . Для вымывания молибдена и технеция расходуются по 15 свободных объемов колонки растворов щелочи и кислот.

Быстрое разделение технеция и молибдена проведено на колонке ($2,1 \times 0,3$ см), заполненной анионитом дауэкс-1 (250—500 меш) в Cl^- -форме, с помощью HCl и HNO_3 [182].

0,5 мл 1 M раствора HCl , содержащего молибден и технеций, пропускают через колонку и затем вымывают молибден 8 мл 1 M HCl со скоростью 4 мл/мин. После этого десорбируют технеций 8 мл 4 M HNO_3 с той же скоростью. Молибден полностью вымывается 4 мл 1 M HCl , однако 0,1% технеция проходит вместе с молибденом. Почти полное извлечение технеция (98%) происходит первыми 4 мл 4 M HNO_3 .

Эффективный метод выделения технеция из молибдена разработан Рябчиковым и Борисовой [36]. Метод основан на высокой сорбции молибдат-иона анионитом ЭДЭ-10П из фосфорнокислых растворов, значительно превышающей сорбцию пертехнетат-иона (образование прочной связи ионов молибдена с активными группами анионита авторы объясняют возможной реакцией образования гетерополисоединений MoO_4^{2-} с H_3PO_4).

Разделение проводят на колонке размером $12 \times 0,5$ см, заполненной анионитом ЭДЭ-10П (100—150 меш) в PO_4^{3-} -форме. Перед нанесением разделяемой смеси колонка промывается 2 М раствором H_3PO_4 со скоростью $0,07$ мл/см²·мин. Технеций вымывают 2 N раствором H_3PO_4 , а молибден — 10%-ным раствором NaOH. Хроматограмма разделения представлена на рис. 29.

Отделение технеция от рения

Для отделения технеция от рения в виде ионов TcO_4^- и ReO_4^- используют растворы, содержащие анионы ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^- или их смесь. Технеций и рений можно разделять также и на основе различной сорбции Tc (IV) и Re (VII).

Разделение технеция и рения в виде ионов TcO_4^- и ReO_4^- . Эттебери и Бойд [62] разделяли TcO_4^- и ReO_4^- на анионите дауэкс-2 (100—200 меш) в SO_4^{2-} -форме, используя в качестве элюента смесь 0,1 М растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4SCN при pH 8,3—8,5. Разделение проводили при комнатной температуре на колонке размером $0,72$ см² \times 51 см со скоростью вымывающего раствора 1,7 мл/мин. После того как рений вымывали с колонки, концентрацию солей в элюенте повышали до 1 М и десорбировали технеций. Этот метод позволил получить технеций с чистотой $> 99\%$.

В работе [285] описано разделение марганца, технеция и рения по следующей методике:

К нейтральному раствору, содержащему ионы ReO_4^- , TcO_4^- и MnO_4^- , добавляют 0,1—0,3 М HCl и несколько капель H_2O_2 для восстановления марганца и раствор кипятят для удаления избытка H_2O_2 . Полученный раствор переносят в колонку размером $0,2$ см² \times 3 см, заполненную анионитом амберлит IRA-400 в Cl⁻-форме. После промывания колонки 3 мл 0,1—0,2 N HCl со скоростью 4 мл/мин Mn^{2+} вымывают ~20 мл HCl той же концентрации со скоростью 10 мл/мин. Затем колонку промывают 5%-ным раствором NH_4SCN в 0,1—0,2 N HCl со скоростью 4 мл/мин. Рений вымывают 15—20 мл этого раствора, при этом технеций остается на колонке. Колонку промывают последовательно 10 мл воды и 20 мл 0,1 N HNO_3 со скоростью 6 мл/мин для удаления ионов SCN^- и вымывают затем технеций 4N HNO_3 со скоростью 4 мл/мин. 40 мл этого раствора вымывают более 90% технеция, однако для полного его извлечения требуется 200 мл.

Продолжительность разделения около 24 час. Хроматограмма разделения элементов представлена на рис. 30.

Разделение технеция и рения с использованием роданида аммония, азотной и хлорной кислот в качестве вымывающих растворов осуществлено в работе [177].

Сильноосновной анионит дауэкс-1 \times 8 (100—200 меш) тщательно промывают 1 N раствором HCl, деионизованной водой и затем 1 М раствором NH_4SCN (500 мл на 50 мл набухшего анионита). Анионит отмывают от ионов SCN^- деионизованной водой и высушивают в эксикаторе над насыщенным раствором KBr. 3 г анионита помещают в колонку длиной 6,5 см и диаметром 1 см и переносят в нее анализируе-

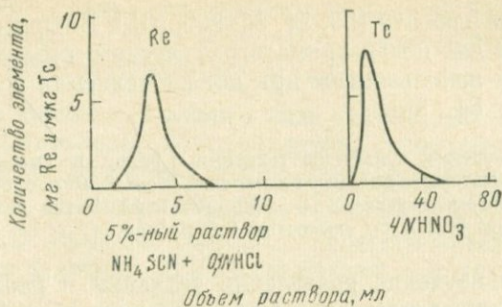


Рис. 30. Хроматограмма разделения технеция и рения на анионите амберлит IRA-400 в Cl^- -форме [285]

Размер колонки 3 см \times 0,2 см², зернение анионита 200—300 меш; скорость пропускания элюента 4 мл/мин

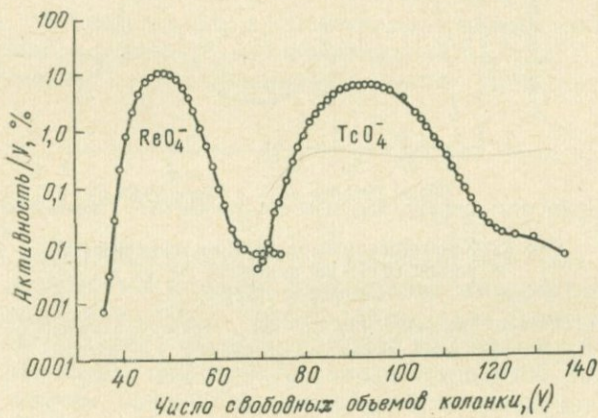


Рис. 31. Хроматограмма разделения технеция и рения на анионите дауэкс-1 \times 4 в ClO_4^- -форме [315]

Размер колонки 23 см \times 0,204 см², зернение анионита 200—400 меш; элюент — 0,2 М раствор HClO_4 ; скорость вымывания 0,75 мл/мин

мый раствор. Для отделения 1 мг рения от следовых количеств технеция колонку промывают 100 мл смеси 0,5 М HCl и 0,5 М раствора NH_4SCN со скоростью 1 мл/мин. Технеций затем извлекают 0,5 М HClO_4 или 4N HNO_3 , причем вымывание происходит очень медленно и с широким «хвостом». Так, при пропускании 350 мл 0,5 М HClO_4 вымывается только 30% технеция, а при пропускании 220 мл 4 М HNO_3 — около 60%.

Эффективное разделение ионов TcO_4^- и ReO_4^- достигается при использовании растворов хлорной кислоты или перхлората аммо-

ния в качестве элюента [53, 54, 86, 206, 315]. Впервые эти вымывающие растворы для целей хроматографического разделения технеция и рения были использованы при поиске технеция в различных минералах [53, 54, 86].

После растворения сульфидов технеция и рения в смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ раствор пропускают через колонку размером $0,78 \text{ см}^2 \times 30 \text{ см}$, заполненную сильноосновным анионом дауэкс-2 \times 10 (120—200 меш). Затем колонку промывают 0,25 М раствором HClO_4 со скоростью 0,5 мл/мин.

Детальное изучение разделения технеция и рения с применением перхлоратных растворов было проведено в работе [315]. Было найдено, что объемы вымывающих растворов, израсходованных

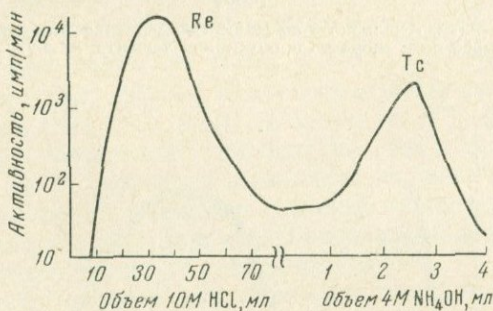


Рис. 32. Хроматограмма разделения технеция (IV) и рения (VII) на анионите АВ-17 в Cl^- -форме [32]

Размер колонки $13 \times 0,5 \text{ см}$; зернение смолы 150—200 меш; скорость вымывания 0,5 мл/мин

для вымывания рения и технеция, обратно пропорциональны концентрации перхлорат-ионов в первой степени. Разделение проводили на колонке размером $0,204 \text{ см}^2 \times 23 \text{ см}$, заполненной анионом дауэкс-1 \times 4 в ClO_4^- -форме (200—400 меш). Вымывающими растворами служили 0,1 и 0,2 М растворы HClO_4 (или NH_4ClO_4), причем для извлечения рения потребовались объемы, равные соответственно 43 и 23 свободным объемам колонки, а для извлечения технеция — объемы, равные соответственно 85 и 47 свободным объемам колонки. Хроматограмма разделения технеция и рения с помощью перхлоратных растворов представлена на рис. 31.

На эффективность хроматографического разделения элементов в виде ионов TcO_4^- и ReO_4^- большое влияние оказывает частичное восстановление технеция ионитом или образование радиоколлоидов, что нередко приводит к размыванию пиков и ухудшению разделения [315]. В методике работы [32] подобные явления были исклю-

чены благодаря применению концентрированной HCl, селективно восстанавливающей Tc (VII) до Tc (IV) с образованием комплексных анионов гексахлоротехнетата (IV).

Разделение технеция и рения в виде гексахлоротехнетат- и перренат-ионов. Отношение коэффициентов распределения (фактор разделения) ионов $[TcCl_6]^{2-}$ и ReO_4^- между анионитом и конц. HCl составляет ~ 50 , причем наблюдается весьма значительная сорбция ионов $TcCl_6^{2-}$ [32]. Это позволило провести эффективное разделение технеция и рения [32] по следующей методике.

Раствор смеси технеция и рения выпаривают досуха и остаток обрабатывают горячей конц. HCl. После кипячения в течение 50—60 мин. (добавляя по мере выпаривания новые порции HCl) раствор выпаривают до объема 0,5 мл, охлаждают и пропускают через колонку размером $13 \times 0,5$ см, заполненную анионитом АВ-17 (150—200 меш) в Cl⁻-форме. Анионит предварительно приводят в равновесие с 10—12 М раствором HCl в течение нескольких часов. Рений элюируют 10—12 М раствором HCl, технеций — 3—4 N раствором NH_4OH .

На рис. 32 представлена хроматограмма разделения смеси технеция и рения, предварительно обработанной конц. HCl при кипячении в течение 1 часа. Время разделения составляет не более 2 час.

Отделение технеция на неорганических сорбентах

В США разработан новый метод получения технеция [161, 201, 300]. При переработке атомного горючего на газодиффузионных заводах технеций выделяют из гексафторида урана пропусканием его при 350—500° С через колонку с насадкой из фторида магния, в которой задерживается технеций. Механизм поглощения технеция детально не изучен, однако полученные данные позволяют предположить [201], что в основе этого явления лежит физическая адсорбция. Сорбированный фторид технеция вымывают каким-либо подходящим раствором, который затем пропускают через хроматографическую колонку. Применение этого метода резко увеличило производство технеция в США и в значительной степени снизило его стоимость (с 30 тыс. до 90 долларов за 1 г) [13, 108, 300].

Для выделения Tc^{99m} из облученного нейтронами молибдена и молибдена, выделенного из продуктов деления урана, широкое распространение получили неорганические сорбенты, особенно окись алюминия. Такер, Грин и Мирренгоф [337] предложили получать технеций с помощью Al_2O_3 из Mo^{99} (без носителя) — продукта деления урана.

Колонку длиной 1,2 см и диаметром 2,5 см заполняют хроматографической окисью алюминия в количестве 10 г и промывают разбавленным раствором HNO_3 с pH $\sim 1,5$. Затем азотнокислый раствор (pH $\sim 1,5$), содержащий радиоактивный

молибден, пропускают через колонку и промывают последнюю 0,1 М раствором HNO_3 . Технеций слабо поглощается Al_2O_3 и вымывается, в то время как молибден удерживается на колонке. Для извлечения $\sim 80\%$ образовавшегося Tc^{99m} вымывание проводят в течение ~ 10 мин. Чистота получаемого технеция составляет 99,99%.

Оксид алюминия была использована также для приготовления генератора Tc^{99m} из облученного молибдена [301]. В зависимости от того, какая удельная активность была необходима, применялись колонки различной величины. При выделении Tc^{99m} из 5 и 150 мг MoO_3 размер колонок составлял $0,48 \text{ см}^2 \times 12 \text{ см}$ и $8,7 \text{ см}^2 \times 40 \text{ см}$ соответственно.

Облученную MoO_3 растворяют в конц. HNO_3 и после разбавления пропускают через колонку. Для извлечения Tc^{99m} последнюю промывают 0,2 N H_2SO_4 .

Михеев, Гери и Мустафа [244] разработали более эффективный способ извлечения микроколичеств Tc^{99m} из облученного молибдена с помощью окиси алюминия. Они предложили сорбировать молибден на Al_2O_3 не в виде MoO_4^{2-} , а в виде аниона $\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{3-}$. В этом случае обменная емкость увеличивается с 1,2 г до 8 г/100 г Al_2O_3 , т. е. приблизительно в 6,7 раза.

Из облученного молибдена готовят комплексную соль $\text{K}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ путем взаимодействия фосфорномолибденовокислого натрия с хлоридом калия при pH 1,5—2,0. Осадок растворяют в 150 мл 0,01 N HCl при температуре 50°C и полученный раствор пропускают через колонку размером $10,5 \text{ см} \times 0,5 \text{ см}$ с 20 г Al_2O_3 , предварительно промытой 0,1 N раствором HCl . Фосфорномолибдат окрашивает сорбент в желтый цвет, причем при пропускании 250 мл этого раствора получается хроматографическая полоса шириной всего лишь в 1 см. Для вымывания Tc^{99m} используют изотонический раствор NaCl или 0,01 N HCl , содержащий 0,05% Br_2 в качестве окисляющего агента (вымывание технеция ускоряется в присутствии окислителя). При пропускании 40 мл вымывающего раствора около 70—80% Tc^{99m} извлекается с колонки с чистотой 99,9%. Для вымывания с колонки молибдена применяют 15—20 мл 0,1 N NaOH .

Кроме окиси алюминия, для сорбции облученного MoO_4^{2-} используют оксигидрат циркония [263]. Вымывание технеция производят 2 M раствором HNO_3 .

Бумажная хроматография

Отделение следовых количеств технеция от рения, молибдена или рутения можно осуществить с помощью метода бумажной хроматографии [76, 124, 225, 227].

Ледерер [225] изучил поведение ионов TcO_4^- , ReO_4^- и MoO_4^{2-} на хроматографической бумаге в кислой и щелочной средах. Он установил, что оба иона TcO_4^- и ReO_4^- движутся с фронтом элюирующего растворителя — бутанолом, насыщенным 1 N HCl , и отделяются от MoO_4^{2-} . Хроматограмма разделения технеция (рения) и не-

активного молибдена, который определяли с помощью H_2S , в течение 4 час. представлена на рис. 33.

Замена соляной кислоты на азотную не приводит к изменению подвижности R_f . Однако, если использовать в качестве растворителя бутанол, насыщенный 1,5 N NH_4OH , скорости передвижения ионов TcO_4^- и ReO_4^- становятся весьма различными. На рис. 34 показаны хроматограммы разделения технеция и рения в течение 4 час. с помощью бутанола, насыщенного аммиаком. Разделение за этот период времени неполное, однако при более продолжительной обработке бумаги растворителем можно получить эффективное разделение технеция и рения.

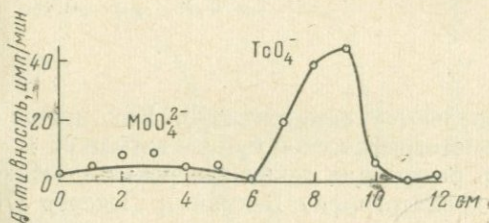


Рис. 33. Разделение технеция и молибдена на хроматографической бумаге. Подвижный растворитель — бутанол, насыщенный 1 N раствором HCl [225]

Время разделения 4 часа

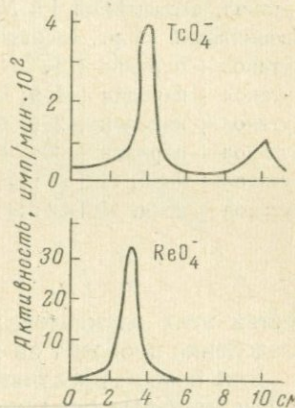


Рис. 34. Кривые распределения технеция и рения на хроматографической бумаге. Подвижный растворитель — бутанол, насыщенный 1,5 N раствором NH_4OH [225]

Время разделения 4 часа

Ледерер и Леви [227] исследовали хроматографическое поведение ионов TcO_4^- , ReO_4^- и MoO_4^{2-} на бумаге в различных растворителях, насыщенных аммиаком или кислотами. Из представленных в табл. 20 данных следует, что лучшее разделение технеция и рения имеет место при применении в качестве растворителя смеси бутанола и концентрированной HCl в объемном отношении 1 : 1. По-видимому, это обусловлено селективным восстановлением технеция соляной кислотой с образованием хлоридного комплекса, который менее подвижен в данном растворителе. С помощью бутанола, насыщенного уксусной кислотой различной концентрации, разделить технеций и рений не удастся, однако можно отделять технеций от молибдена. В аммиачных растворах наблюдается различие в значениях R_f ионов TcO_4^- и ReO_4^- , что дает возможность разделять следовые количества технеция и рения. Однако микрограммовые коли-

Подвижности R_f ионов TcO_4^- и ReO_4^- в различных растворителях [227]

Растворитель	R_f	
	TcO_4^-	ReO_4^-
Бутанол, насыщенный 1,5 N NH_4OH	0,375	0,42
Изоамиловый спирт, насыщенный 1,5 N NH_4OH	0,098	0,089
Бутанол + пиридин + 1,5 N NH_4OH (2 : 1 : 2)	0,77	0,78
Бутанол + пиридин + 10% CH_3COOH	0,30	0,32
Бутанол + пиридин + 20% CH_3COOH	0,45	0,45
Бутанол + пиридин + 30% CH_3COOH	0,49	0,53
Бутанол + конц. HCl (1 : 1)	0,70	0,77
Бутанол + конц. HCl (2 : 1)	0,78	0,78

чества этих элементов разделяются неэффективно. Как правило, разделение проводят на хроматографической бумаге ватман № 1.

Для более эффективного разделения технеция, рения и молибдена с помощью бумажной хроматографии Бекман и Ледерер [76]

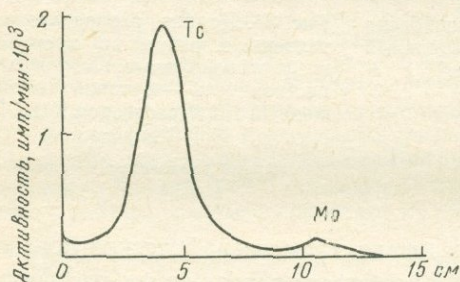


Рис. 35. Распределение технеция и молибдена в форме тиомочевинных комплексов на хроматографической бумаге. Подвижный растворитель — 2 N HCl [76]

Время опыта 16 час.

использовали комплексообразование технеция в азотнокислой среде с тиомочевинной, которая предварительно восстанавливает технеций, по-видимому, до пятивалентного состояния. Рений в этих условиях практически не подвергается изменению и остается в виде иона ReO_4^- . Значения R_f технеция и рения в 2 N HCl в присутствии тиомочевины весьма различны и равны 0,2 и 0,7 соответственно. Методика разделения следующая.

На хроматографическую бумагу наносят несколько капель 2 N раствора HNO_3 , содержащего ионы TcO_4^- и ReO_4^- и тиомочевину. Элюирование производят раствором 2 N HCl в течение 16 час. С помощью такой методики можно отделить технеций и от молибдена, для которого значение R_f в этих условиях равно $\sim 0,7$. Хроматограмма разделения технеция и молибдена представлена на рис. 35.

Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами

Пертехнетат-ион образует со многими катионами труднорастворимые соли. Для аналитических целей особенно удобны такие катионы, как ионы тетрафениларсония $(C_6H_5)_4As^+$, нитрона $C_2O_2H_7N_4^+$, Tl^+ , Ag^+ , Cs^+ . Растворимость пертехнетатов несколько выше, чем соответствующих перренатов. Так, если растворимость $KReO_4$ равна 1,47 г в 100 г водного раствора, то растворимость $KTcO_4$ повышается почти в 1,5 раза и составляет 2,13 г [23]. Для

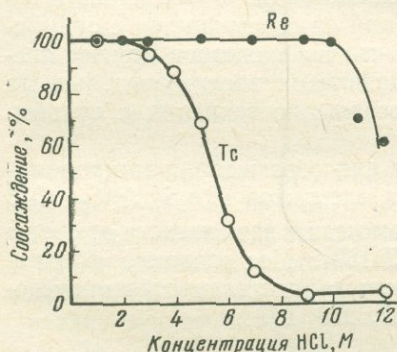


Рис. 36. Соосаждение технеция и ренгия с сульфидом платины из растворов HCl [88]

Температура 90° С

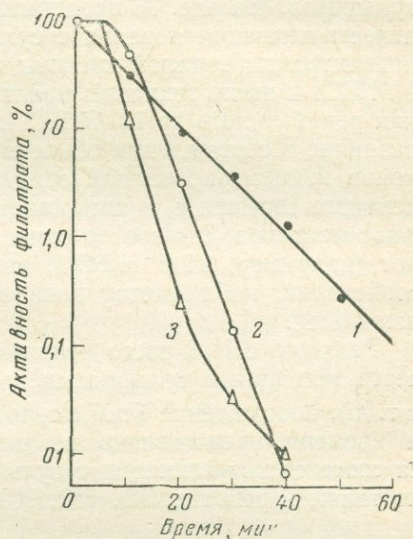


Рис. 37. Соосаждение технеция (VII) с сульфидом меди в зависимости от времени

Концентрация Cu^{2+} — 50 мкг/мл. 1 — 0,2 М $HClO_4$ (H_2S); 2 — 0,2 М $HClO_4$ (0,5%-ный раствор тиоацетамида); 3 — 0,5 М H_2SO_4 (0,5%-ный раствор тиоацетамида).
Температура 90—100° С

осаждения TcO_4^- особенно эффективно применение хлорида тетрафениларсония и нитрона. Осаждение с помощью хлорида тетрафениларсония проводят из нейтральных или щелочных растворов; из слабокислых растворов технеций осаждают избытком 5%-ного раствора нитрона в 3%-ной уксусной кислоте при 80° С.

Микрограммовые количества технеция, находящегося в растворе в виде ионов TcO_4^- , соосаждаются соединениями, образованными анионами ReO_4^- , ClO_4^- и JO_4^- и катионами $(C_6H_5)_4As^+$, нитрона, Tl^+ [57, 158, 274]. Из аммиачных сред пертехнетат-ион хорошо соосаждается с труднорастворимыми кристаллическими осадками

$MgNH_4PO_4$ и $MgHPO_4$ [40], а ионы четырехвалентного технеция — с гидроокисями железа, цинка и других металлов [3, 193].

Пертехнетат-ион реагирует с ионами S^{2-} , образуя труднорастворимый сульфид Tc_2S_7 . Последний осаждается из 2—4 *N* HCl или H_2SO_4 при пропускании через раствор газообразного H_2S [81, 294] или добавлением гидросульфита, тиосульфата или тиоацетамида [3, 561]. Осадок легко растворяется в растворах аммиака и кислот, содержащих H_2O_2 . Технеций в конц. HCl не осаждается в виде сульфидов. На рис. 36 представлены кривые соосаждения микроколичеств технеция и рения с сульфидом платины в зависимости от концентрации соляной кислоты при 90° С [88]. При концентрации 9 *M* HCl и выше технеций практически не соосаждается, в то время как рений вплоть до 10 *M* HCl соосаждается количественно. Такое различие в соосаждении объясняется восстановлением пертехнетатионов концентрированной соляной кислотой до более низкого валентного состояния, в котором технеций не соосаждается с сульфидами металлов. Интересно отметить, что из растворов других кислот (например, 24 *N* H_2SO_4), не обладающих восстановительными свойствами, наблюдается полное соосаждение технеция с сульфидами [88].

Реакцию с H_2S часто используют для соосаждения микроколичеств технеция с сульфидами других элементов (Re_2S_7 , PtS_2 , CuS и т. д.). Соосаждение TcO_4^- с сульфидом меди в зависимости от среды и времени представлено на рис. 37 [57]. Исследование процесса соосаждения технеция с сульфидами других элементов проведено также в работах [81, 139, 189, 257, 278, 279].

Отделение технеция от урана и продуктов деления

Миллиграммовые количества технеция впервые выделили из продуктов деления урана Паркер, Рид и Рауч [276].

Облученный в ядерном реакторе стержень металлического урана растворяют в 37%-ной HCl и образовавшийся UCl_4 окисляют H_2O_2 и бромной водой до UO_2Cl_2 . Затем технеций соосаждают с PtS_2 сероводородом, осадок растворяют в смеси H_2O_2 и NH_4OH и раствор выпаривают досуха. Дальнейшую очистку технеция осуществляют дистилляцией технеция из 18 *N* H_2SO_4 (см. стр. 90).

Первый грамм технеция был получен в 1952 г. из отходов от производства плутония [112, 275]. Вследствие высокой концентрации в производственном сбросном растворе нитрат-иона осадить технеций в виде сульфида не представлялось возможным. Поэтому пертехнетат-ион соосаждали с перхлоратом тетрафениларсония.

К приблизительно 400 л производственного раствора, полученного в редокс-процессе и содержащего около 1 г технеция в виде TcO_4^- , добавляют 17 г $HClO_4$ и раствор нагревают. После добавления избытка $(C_6H_5)_4AsCl$ раствор охлаждают и фильтруют смесь осадков $(C_6H_5)_4AsTcO_4$ и $(C_6H_5)_4AsClO_4$. В фильтрате остается

большинство радиоактивных примесей (P3Э, Am, Np, Sr и др.). Осадок растворяют в конц. H_2SO_4 и электролитическое осаждение технеция проводят на Pt-электродах. Полученный черный осадок TcO_2 растворяют в 18N H_2SO_4 , технеций дистиллируют с H_2SO_4 и затем из дистиллята осаждают сульфид технеция.

Методы соосаждения и осаждения восстановленных форм технеция на гидроокиси железа широко использованы в работах [24, 34, 289].

Сбросные растворы от редокс- и пурекс-процессов упаривают, добавляют гидразин, чтобы концентрация его в растворе составляла 0,1 M. Технеций и рутений соосаждают с гидроокисью железа при pH 2—3. При этом в осадок переходит более 90% технеция и рутения. Для дальнейшей очистки технеция от рутения и других радиоактивных изотопов отфильтрованный осадок растворяют в конц. HNO_3 , которая вновь окисляет технеций до иона TcO_4^- , и из полученного раствора осаждают либо пертехнетат тетрафениларсония [34], который несколько раз пересаждают, либо, как позже было предложено Лэмбом, Сигреном и Бошаном [24], соосаждают рутений с гидроокисью железа с помощью аммиака. Затем из 2 N HCl осаждают Tc_2S_7 и после растворения осадка в смеси NH_4OH и H_2O_2 технеций выделяют из раствора путем кристаллизации $KTcO_4$.

На стр. 86 представлена часть усовершенствованной схемы переработки сбросных растворов продуктов деления из отходов пурекс- и редокс-процессов с целью получения технеция [24].

Следует отметить, что в ранних работах по выделению технеция с применением дорогостоящего тетрафениларсония последний не подвергался регенерации, что являлось недостатком этих методов. Поэтому был предложен способ [82, 112] по утилизации тетрафениларсония. Осадок пертехнетата тетрафениларсония растворяют в спирте и полученный раствор пропускают через колонку с анионитом в Cl^- -форме. TcO_4^- сорбируется на анионите, а катион тетрафениларсония проходит через колонку. Технеций затем вымывают 2 N раствором $HClO_4$.

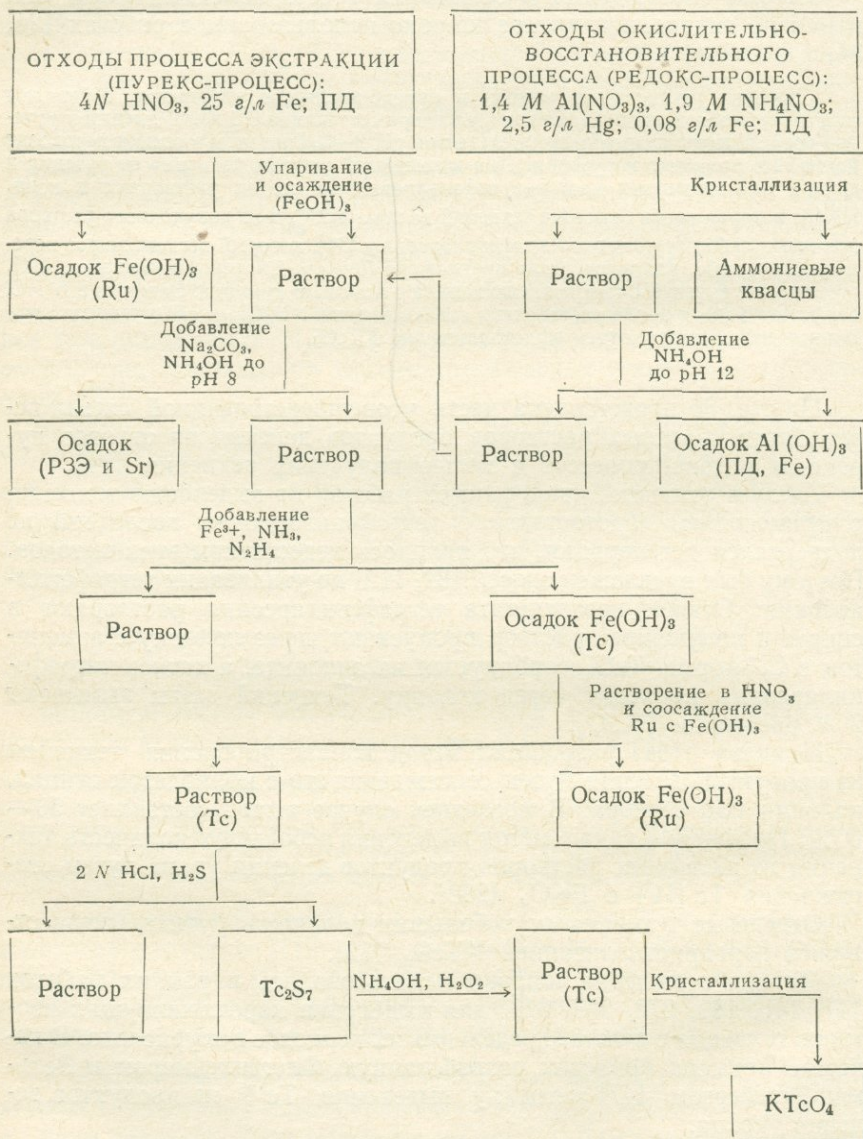
Ихикава [184] разработал метод концентрирования технеция из продуктов деления путем соосаждения его с молибдатом свинца, кальция или серебра. В последнем случае выход составляет 50—60%. Предложен также метод выделения небольших количеств технеция из щелочных растворов продуктов деления урана путем соосаждения Tc (IV) с Fe_3O_4 [288].

Отделение технеция от небольших количеств рутения осуществляют перекристаллизацией $KTcO_4$ [82].

Методы осаждения широко использовались в ранних работах [47, 146, 189, 278, 279, 310] для выделения короткоживущих изотопов технеция с целью определения их периодов полураспада. В качестве примера приведем разработанную Флегенхеймером и Зельман-Эггебертом [47] методику выделения Tc^{105} из продуктов деления урана.

Облученный диурат аммония растворяют в конц. HCl и после добавления в раствор меди в качестве носителя осаждают сероводородом сульфид меди.

СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ПРОДУКТОВ
ДЕЛЕНИЯ (ПД) С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ



CuS растворяют в HCl с добавлением небольшого количества бромида натрия, прибавляют в раствор соли молибдата, перрената и трехвалентного железа и осаждают аммиаком $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Радиоактивные изотопы Sn, Sb, Ru, Se, Te, Rh и Pd соосажаются с гидроокисью железа, а Mo, Tc и Re остаются в растворе. Последний подкисляют уксусной кислотой и осаждают молибдат свинца. Затем технеций соосаждают с перренатом тетрафениларсония при добавлении разбавленного раствора хлорида тетрафениларсония.

Отделение технеция от молибдена

При переработке меньших количеств молибдена (десятки граммов) можно с успехом использовать также методы соосаждения. Спицын и Кузина [19, 40, 41] разработали метод концентрирования технеция из аммиачных растворов молибдена путем соосаждения TcO_4^- с труднорастворимыми кристаллическими осадками MgNH_4PO_4 и MgHPO_4 .

Облученный молибденовый ангидрид MoO_3 растворяют в конц. HNO_3 , раствор упаривают досуха и остаток растворяют в NH_4OH . Затем раствор молибдата аммония перемешивают с гидрофосфатом магния или магниийаммонийфосфатом из расчета 4 г соли на 100 мл раствора в течение 3 час. Значительная часть технеция при этом удаляется из раствора за 3—4 операции соосаждения. Осадки растворяют в 6 M HCl, в раствор пропускают H_2S для восстановления технеция и из аммиачного раствора вновь осаждают MgNH_4PO_4 . В этих условиях технеций (в валентном состоянии, меньшем 7) остается в растворе. После фильтрования и выпаривания раствора досуха остаток растворяют в HNO_3 . Для отделения технеция от примесей Fe, Co, Zn, Zr, Sr и др. раствор с pH 2 пропускают через колонку катионита КУ-2. Элюат выпаривают, а остаток нагревают для разложения NH_4NO_3 . После растворения остатка в смеси аммиака и перекиси водорода и упаривания раствора досуха добавляют разбавленную HCl и осаждают из слабокислого раствора сульфид технеция.

Соосаждение технеция из щелочных растворов с перренатом или перхлоратом тетрафениларсония [3, 278, 279] позволяет отделить его от молибдена и рутения. Соосаждение удобнее проводить с перхлоратом тетрафениларсония, от которого технеций можно легко отделить.

Разделение можно осуществить и осаждением молибдена 8-оксихинолином [189], а также в виде молибдата свинца или серебра [146]. Из раствора затем осаждают сульфид технеция.

Отделение технеция от рения

Для отделения технеция от больших количеств рения удобен метод фракционного осаждения сульфида рения из концентрированных солянокислых растворов [88]. В этих условиях технеций не осаждается и остается в растворе. Разделение этим методом не является количественным, так как частично рений остается в растворе.

Раствор смеси технеция и рения упаривают досуха, остаток растворяют в 9—10 M HCl и раствор нагревают до 80° С. Затем в горячий раствор пропускают H_2S

в течение 20—30 мин. Выделившийся осадок Re_2S_7 , отфильтровывают и промывают. Промывные воды и фильтрат, содержащий технеций, объединяют.

Разделение технеция и рения может быть осуществлено соосаждением Tc (IV), полученного восстановлением TcO_4^- концентрированной соляной кислотой, с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [3, 193].

Нейтральный или солянокислый раствор смеси технеция и рения упаривают досуха, остаток растворяют в конц. HCl , раствор кипятят в течение часа и добавляют несколько миллиграммов Fe (III). Осторожно при перемешивании добавляют

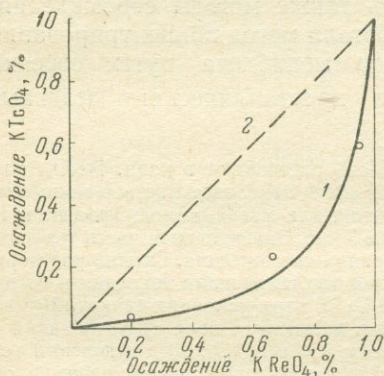


Рис. 38. Разделение KTcO_4 и KReO_4 путем дробной кристаллизации [88]

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные данные

NH_4OH до выпадения осадка. Осадок гидроокиси железа, содержащий технеций, отфильтровывают и растворяют в конц. HNO_3 или в разбавленной H_2SO_4 с добавлением H_2O_2 (для перевода технеция в семивалентное состояние) и из раствора осаждают гидроокись железа при помощи NH_4OH . В этом случае Tc (VII) не соосаждается с гидроокисью железа.

Разделение весовых количеств технеция и рения проводят путем дробной кристаллизации пертехнетата и перрената калия, который обладает значительно меньшей растворимостью по сравнению с пертехнетатом калия (рис. 38) [88].

Для разделения небольших количеств технеция и рения разработан также метод, основанный на комплексообразовании технеция с фталоцианином [170]. Рений подобных комплексов не образует. При разделении целесообразно использовать фталоцианин меди в качестве носителя.

Возможно также разделение этих элементов на основе различной способности к гидролизу K_2TcCl_6 и K_2ReCl_6 [82].

Отделение технеция дистилляцией

Летучесть соединений технеция играет важную роль в аналитической химии технеция, так как на ее основе разработаны многие методы выделения технеция и его отделение от примесей. Вследствие большой упругости паров Tc_2O_7 и HTcO_4 технеций, по-видимому, дистиллируется как в форме высшего окисла Tc_2O_7 , так и в виде технециевой кислоты HTcO_4 [57, 88].

Поэтому технеций дистиллируется вместе с некоторыми сильными кислотами. По степени дистилляции технеция с кислотами последние можно разделить на 3 группы (рис. 39) [88]:

1) кислоты типа HClO_4 (дистилляция происходит количественно, причем до 75% технеция дистиллируется с первыми 20% дистиллята);

2) кислоты HNO_3 , царская водка, H_2SO_4 и дымящая H_2SO_4 (дистилляция технеция протекает неполно, причем заметные количества технеция начинают дистиллироваться лишь тогда, когда более половины кислоты переходит в дистиллят);

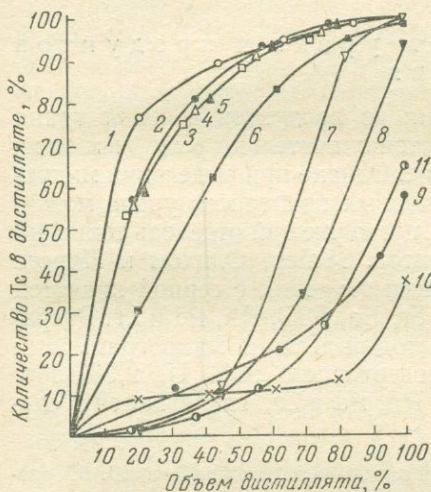


Рис. 39. Содистилляция технеция с различными кислотами [88]

- 1 — HClO_4 ; 2 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KClO}_4$; 3 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KBrO}_3$; 4 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 5 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{AgNO}_3$; 6 — $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$; 7 — $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KMnO}_4$; 8 — дымящая H_2SO_4 ; 9 — H_2SO_4 ; 10 — HNO_3 ; 11 — царская водка

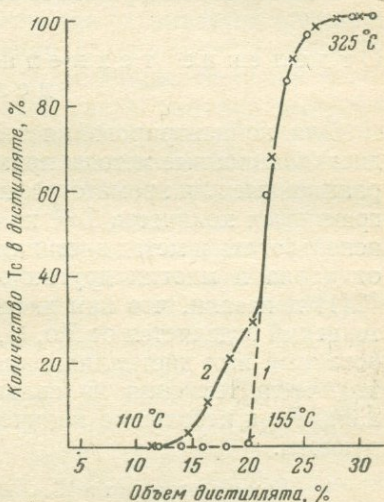


Рис. 40. Дистилляция технеция с серной кислотой [241]

- 1 — в присутствии ионов Br^- ;
2 — в отсутствие ионов Br^-

3) галоидоводородные кислоты HCl , HBr и HI (технеций не дистиллируется, так как эти кислоты восстанавливают технеций (VII) до более низких валентных состояний с образованием нелетучих комплексных соединений).

На степень дистилляции технеция влияют главным образом окислительная способность кислоты, температура и устойчивость летучего окисла. Добавление к таким кислотам, как H_2SO_4 и H_3PO_4 , окисляющих агентов существенно увеличивает степень содистилляции этого элемента, что видно из рис. 39. Уменьшение степени содистилляции с H_2SO_4 объясняется возможным наличием в ней восстанавливающих примесей. Более детальное изучение [241] содистилляции технеция с H_2SO_4 показало, что технеций количест-

венно может быть дистиллирован вместе с H_2SO_4 при условии высокой чистоты кислоты и дистилляционного аппарата. Восстановители лишь замедляют дистилляцию элемента, но не влияют на полноту его выделения. На рис. 40 показана степень содистилляции технеция с H_2SO_4 без восстановителя и с добавлением иона Bg^- в качестве восстанавливающего агента. В присутствии последнего дистилляция технеция начинается при $155^\circ C$ вместо $110^\circ C$, однако в дальнейшем протекает быстро и количественно.

Отделение технеция от урана и продуктов деления

Для концентрирования технеция из продуктов деления урана дистилляционные методы применяются значительно реже, чем экстракционные или хроматографические. Однако при выделении микрограммовых количеств Tc^{99} из облученных препаратов урана можно использовать и метод дистилляции, позволяющий отделить технеций от урана и многих других элементов. Мейер, Олдохом и Ларсен [241] показали, что при дистилляции технеция с серной кислотой технеций отделяется от Mo, U, Ru, Sr, Ba, PЗЭ, Rh, Pd и Zr. Разработанный ими дистилляционный метод выделения микрограммовых количеств технеция из сплава, содержащего 95% U, 2,5% Mo, 2,0% Ru и небольшие количества Rh, Pd и Zr, заключается в следующем.

1 г сплава растворяют в 15 мл царской водки, остаток обрабатывают 6N раствором NaOH и из объединенного раствора отбирают аликвотную часть, которую помещают в дистилляционную колбу. В последнюю добавляют 10 мл конц. HBr и 15 мл 18 N H_2SO_4 и производят дистилляцию. Фракцию, кипящую ниже $155^\circ C$, отбрасывают, а фракцию, кипящую выше этой температуры, собирают в пробирку с 10 мл воды. Процесс дистилляции продолжают до тех пор, пока в дистилляционной колбе не останется 0,5—1 мл кислоты (при этом температура достигает $325^\circ C$).

Анализ дистиллята показал, что содержание в нем компонентов сплава, в том числе U, Mo и Ru составляет 0,05%.

Для лучшей очистки технеция от продуктов деления (особенно рутения) Гленденин [158] предложил проводить после дистилляции соосаждение технеция с Re_2S_7 и $(C_6H_5)_4ReO_4$. Методика заключается в следующем.

К 10 мл раствора уранилнитрата добавляют 10 мл конц. HBr и раствор упаривают почти досуха. Выпаривание с HBr повторяют дважды. Остаток растворяют в небольшом количестве воды и переносят в дистилляционную колбу, в которую добавляют 10 мл конц. H_2SO_4 . Раствор нагревают до кипения и производят дистилляцию кислоты в центрифужную пробирку объемом 50 мл, содержащую 20 мл воды. Дистилляцию прекращают, как только в колбе останется приблизительно 2 мл кислоты. К дистилляту прибавляют 10 мг Re, раствор нагревают до кипения и пропускают в течение 5—10 мин. H_2S . Осадок Re_2S_7 , содержащий технеций, промывают 10 мл воды и растворяют при нагревании в 1 мл конц. HNO_3 . В полученный раствор добавляют 5 мл конц. HBr и затем досуха выпаривают. Выпаривание

повторяют сначала с 5 мл HNO_3 , затем с 5 мл HCl . Остаток растворяют в 20 мл воды, в раствор добавляют 2 мг Fe (III) и осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при помощи NH_4OH . Осадок отбрасывают, а из раствора осаждают при нагревании перренат тетрафениларсония путем добавления 1 мл 0,05 М раствора $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$. Осадок промывают 5 мл воды, взвешивают и измеряют его радиоактивность.

Дистилляцией технеция с конц. H_2SO_4 можно успешно отделять этот элемент от рутения [57, 158, 241]. В этом случае получают факторы разделения порядка 10^5 и больше. Однако в отсутствие окислителей степень содистилляции технеция оказывается зачастую очень низкой вследствие восстановления его примесями, присутствующими в кислоте. Для полноты дистилляции технеция целесообразно добавлять окислители, причем такие, которые были бы нелетучими, устойчивыми в горячей серной кислоте, достаточно сильными для удержания технеция в семивалентном состоянии, но неспособными окислять низшие валентные формы рутения до летучего RuO_4 . Подбор таких окислителей затруднителен, и в практике обычно используют Ce^{4+} и CrO_3 . При дистилляции технеция в присутствии окислителей в некоторой степени возгоняется и рутений в виде RuO_4 . Поэтому для количественного отделения рутения от технеция RuO_4^{2-} восстанавливают до нерастворимого RuO_2 кипячением дистиллята со спиртом в течение 1—2 мин.

Для разделения технеция и рутения используют [158, 180] так же перегонку их из хлорной кислоты с последующим восстановлением рутения спиртом до RuO_2 в 6 N NaOH . При этом из раствора удаляется до 99% рутения. Однако получить количественное отделение технеция от рутения с помощью этого метода не удается: иногда содержание рутения в технециевой фракции доходит до 3%.

Из щелочных растворов технеций и рутений можно разделять дистилляцией RuO_4 в токе хлора [157].

Отделение технеция от молибдена

Наиболее эффективны для выделения технеция из килограммовых количеств молибдена дистилляционные методы с применением серной кислоты. Бойд с сотр. [88] использовал этот метод для выделения технеция из облученного в течение года чистого металлического молибдена. В этом случае при добавлении на каждый грамм молибдена 6 мл конц. H_2SO_4 в дистиллят переходит около 75% технеция, а при увеличении количества добавленной кислоты вдвое — 90%. После двух дистилляций извлекается свыше 98% технеция.

Молибден растворяют в конц. H_2SO_4 и дистиллируют с последней технеций. Полученный дистиллят разбавляют до 4 М H_2SO_4 , нагревают до кипения и обрабатывают бромной водой. В раствор в качестве носителя добавляют соль платины

1 мг Pt на 200 мл) и соосаждают технеций с сульфидом платины. Осадок растворяют в смеси NH_4OH и перекиси водорода, раствор выпаривают досуха, остаток обрабатывают конц. H_2SO_4 или HClO_4 и технеций отделяют от платины дистилляцией кислот в охлаждаемую льдом колбу. После 4-кратного разбавления из раствора осаждают сульфиды.

Спектральный анализ полученного концентрата показал наличие технеция и заметные количества молибдена. Для уменьшения содержания молибдена в этом концентрате производилась дистилляция технеция из смеси HClO_4 и H_3PO_4 [66, 243]. Последняя связывает молибден в нелетучий фосфорномолибденовый комплекс.

Разработаны дистилляционные методы извлечения Tc^{99m} из гексакарбонила молибдена и дициклопентадиенилтрикарбонила молибдена $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}^{99}(\text{CO})_3]_2$ [74].

Отделение технеция от рения

Для разделения технеция и рения методом дистилляции используют способность технеция легко восстанавливаться соляной кислотой и другими восстановителями (например, гидросиламином, гидразином). На этой основе разработано несколько методов разделения технеция и рения. Перрей и Серге [279, 280] разделяли оба элемента дистилляцией из смеси H_2SO_4 и HCl при 180—200° С. В этом случае значительная часть рения (~95%) переходит в дистиллят, в то время как почти весь технеций, восстановленный до четырехвалентного состояния, остается в растворе. Фактор разделения составляет при этом 50.

Разработан дистилляционный метод разделения технеция и рения, заключающийся в предварительном восстановлении пертехнетат-иона гидросиламином (перренат-ион при этом не восстанавливается) [220]. Дистилляцию рения проводят из сернокислой среды, содержащей гидросиламин. Метод позволил отделить 10 мг Re от микроколичеств Tc.

Дистилляцией из хлорной кислоты можно получить частичное разделение технеция и рения [57, 159, 220]. По крайней мере первые фракции дистиллята оказываются обогащенными технецием. Однако в этом случае вместе с технецием дистиллируется рутений вследствие окисления последнего кислотой до летучего RuO_4 .

Технеций и рений разделяют также дробной дистилляцией их хлоридов [79]. Однако метод этот весьма сложен и в практике разделения элементов применяется редко.

Смесь металлических технеция и рения или их сульфидов обрабатывают током хлора при температуре 100° С, причем оба элемента дистиллируются в виде хлоридов. Затем рений отгоняют из дистиллята под вакуумом при температуре 300° С; хлорид технеция в этих условиях разлагается и выделяется в виде металла.

Некоторое разделение технеция и рения достигается и при повторной попеременной дистилляции с HNO_3 и HCl [324].

Электрохимическое отделение технеция

При электролизе с применением платинового или медного и никелевого катода происходит восстановление иона TcO_4^- до металла или Tc (IV) [44, 88, 134, 146, 278—280, 291, 307]. Из щелочных растворов (2 *N* NaOH) при катодном потенциале $-1,1$ в (относ. нас. к. э.) происходит выделение черной двуокиси технеция [291]. Выделение TcO_2 происходит и в слабых кислотах растворов H_2SO_4 , однако при более высоких концентрациях кислоты (например, 2 *N*) технеций выделяется в виде металла. Из растворов сульфата аммония, так же как из растворов H_2SO_4 , технеций выделяется на катоде как в виде металла, так и TcO_2 [44].

Электрохимические методы разделения основаны на селективном электролитическом восстановлении при определенных условиях Tc (VII) до TcO_2 и осаждении последнего на электродах, в то время как рений и молибден остаются в растворе. Роджерс [291] разработал метод электролитического выделения технеция на Pt-катоде из 2 *M* раствора NaOH при контролируемом катодном потенциале $-1,1$ в. Концентрация технеция должна быть не ниже 10^{-4} *M* и много меньше концентрации рения.

Для разделения технеция и рения Шведов и Котегов [17, 49] применили метод непрерывного электрофореза на пористом наполнителе. Так как подвижность анионов TcO_4^- и ReO_4^- оказалась практически одинаковой, авторы исследовали подвижность тиомочевинного комплексного катиона технеция, образующегося в кислой среде в результате реакции технеция с тиомочевинной. Ионы перрената также взаимодействуют с этим реагентом, но реакция протекает значительно медленнее. Разделение проводили в ячейке из плексигласа с размерами $300 \times 264 \times 10$ мм, которая заполнялась кварцевым порошком со средним диаметром частиц около 0,15 мм. Скорость движения электролита в ячейке поддерживалась постоянной с помощью перистальтической помпы с синхронным мотором, причем эта скорость устанавливалась в пределах от 5 до 12 мл/см²·час. Перед подачей в ячейку разделяемая смесь готовилась по следующей методике.

Раствор подкисляют до 0,5 *M* по HNO_3 , добавляют тиомочевину с таким расчетом, чтобы ее концентрация в растворе составляла 0,4 *M*, и смесь нагревают в течение 15 мин. при 50° С. В этих условиях технеций восстанавливается с образованием тиомочевинного комплекса, в то время как рений остается в виде аниона ReO_4^- . В качестве электролита используют растворы $NaNO_3$ или KNO_3 .

Кроме тиомочевинной, для эффективного электрофоретического разделения технеция и рения Котегов [17] предложил использовать тиосемикарбазид, гидразин и аскорбиновую кислоту с добавкой двуназатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Электрофореограмма разделения технеция и рения с помощью аскорбиновой кислоты и комплексона III представлена на рис. 41. На рис. 42 пред-

ставлена электрофореограмма разделения технеция и молибдена с помощью $0,5 N \text{CH}_3\text{COOH}$. В этой среде ионы MoO_4^- полимеризуются (что обуславливает их низкую подвижность) и легко отделяются от TcO_4^- .

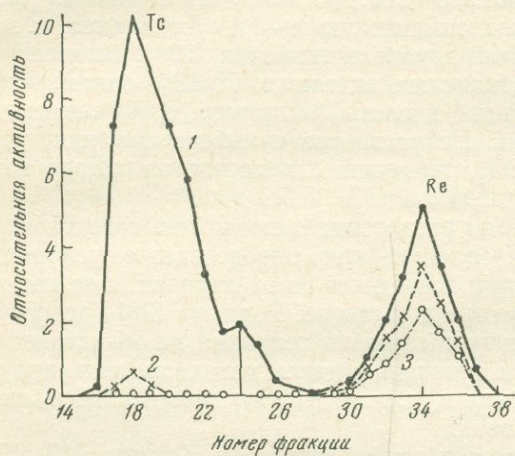
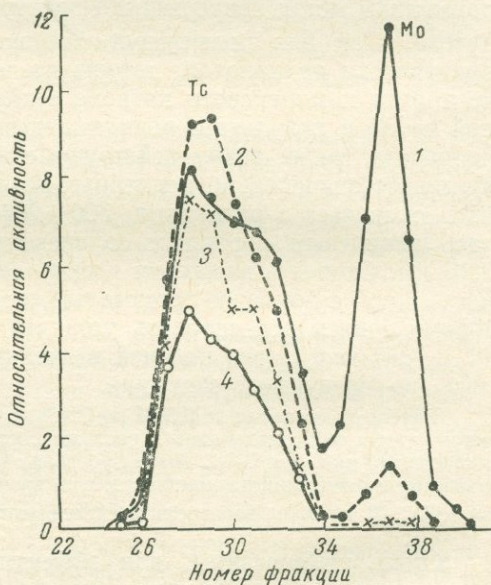


Рис. 41. Электрофореограмма разделения технеция и рения на пористом наполнителе с помощью аскорбиновой кислоты и комплексона III [17]

Распределение активности: 1 — непосредственно после разделения; 2 — через 44 часа; 3 — через 70 час.

Рис. 42. Электрофореограмма разделения технеция и молибдена с помощью $0,5 N \text{CH}_3\text{COOH}$ [17]

Распределение активности: 1 — непосредственно после разделения; 2 — через 18 час.; 3 — через 46 час.; 4 — через 90 час.



Разделение технеция, рения и молибдена можно проводить и методом электрофореза на бумаге. В работе [67] ионы TcO_4^- и MoO_4^{2-} разделяли с помощью уксусной кислоты, ацетата аммония и аммиака при следующих условиях: напряжение 6—100 в/см, температура

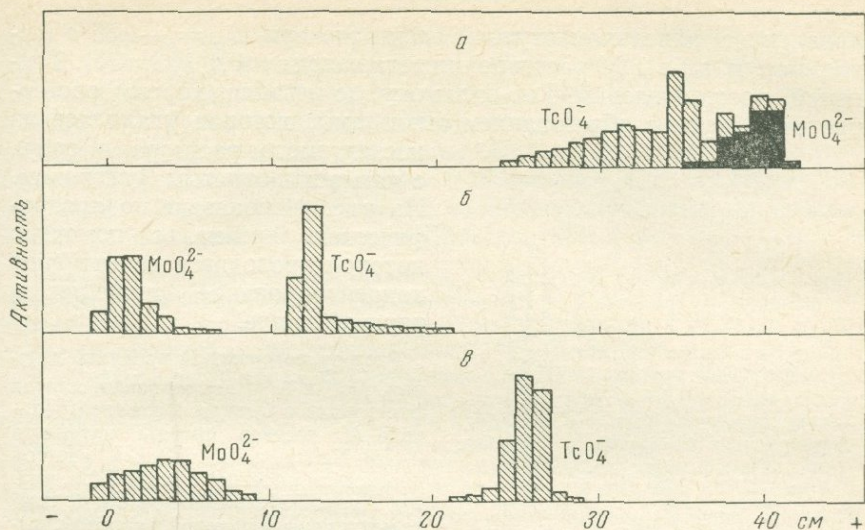


Рис. 43. Электрофореограмма разделения ионов TcO_4^- и MoO_4^{2-} на бумаге [67]
 а — 1,2 М NH_4OH , 80 *в*/см, 45 мин., 30° С; б — 1,18 М CH_3COOH , 100 *в*/см, 25 мин., 30° С; в — 0,5%-ный раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 60 *в*/см, 55 мин., 30° С

30° С и продолжительность эксперимента 25—55 мин. Хроматограммы разделения представлены на рис. 43, из которых видно, что наилучшее разделение наблюдается в случае 0,15%-ного раствора ацетата аммония.

Гарвало [156] разделял технеций и рений методом электрофореза после селективного восстановления иона TcO_4^- гидразином или иодистоводородной кислотой.

Отделение технеция от рутения этим методом было достигнуто [316] при обработке их смеси 0,5 N раствором NaNO_2 или KNO_2 и последующем нагревании в течение часа на водяной бане для перевода всех комплексных форм рутения в анионный гексанитрокомплекс. Подвижность этого аниона несколько больше подвижности TcO_4^- . Разделение производилось на полоске хроматографической бумаги размером $2,7 \times 40$ см при напряжении 250 в в течение 50 мин. В качестве электролита используется 0,5 N NaNO_2 .

Предложены также методы, основанные на электрохимическом выделении Tc^{99m} из неводных сред — эфирных растворов молибдена и его 8-оксихинолината [35, 69].

Для быстрого определения технеция в смеси продуктов деления урана, выдержанной в течение нескольких дней после облучения, Лав и Гриндель [228] разработали метод амальгамной полярографии в сочетании с радиометрией. Технеций селективно восстанавли-

ливался на капельном ртутном электроде при $E_{1/2} = -1,55$ в (относ. нас. к. э.) в 1 М растворе цитрата натрия и 0,1 М NaOH. Технеций, восстановленный, по-видимому, до металла, хорошо растворяется в ртути с образованием амальгамы, которая удалялась из

исследуемого раствора в сосуд с четыреххлористым углеродом. На рис. 44 показана полярографическая ячейка, с помощью которой проводится селективное концентрирование технеция в ртутной капле.

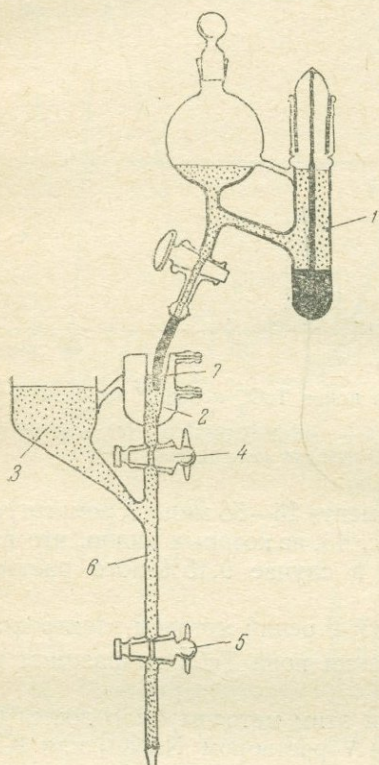


Рис. 44. Полярографическая ячейка для избирательного концентрирования и определения технеция в продуктах деления урана [228]

1 — нас. к. э.; 2 — сосуд для электролита и исследуемого раствора; 3 — сосуд для CCl_4 ; 4, 5 — тефлоновые краны; 6 — трубка диаметром 8 мм, 7 — ртутный электрод

Раствор, содержащий продукты деления, Mo^{99} и Tc^{99m} , выпаривали, остаток растворяли в 1 мл раствора электролита (1 М раствор цитрата натрия в 0,1 М NaOH) и полученный раствор переносили пипеткой в сосуд 2 (см. рис. 44). Предварительно сосуды 2 и 3 тщательно промывали водой и спиртом, высушивали и затем сосуд 3 заполняли четыреххлористым углеродом при закрытом кране 5 и открытом кране 4, который закрывали после поднятия уровня CCl_4 на 1 см выше крана 4. В исследуемый раствор вносили капающий ртутный электрод и нас. к.э. и термостатировали при $25 \pm 0,05^\circ C$. Ртуть устанавливали на такой высоте, чтобы капание происходило со скоростью 1 капля в 4 сек. После трехминутного капания ртути при закрытом кране 5 закрывали кран 4 и ртуть с небольшим количеством четыреххлористого углерода удаляли из прибора через кран 5. Ртуть промывали водой, растворяли в 1 мл конц. HNO_3 и измеряли активность раствора на счетчике с кристаллом KJ (Tl) и при помощи 256-канального анализатора импульсов.

Для выполнения одного определения требуется около 3 мин. Точность определения $\pm 1\%$. Коэффициент очистки от примесей составляет $1 \cdot 10^5$.

Выделение технеция из минералов

Для выделения технеция из природных объектов и его определения используют различные методы в зависимости от исследуемого минерала. При выделении технеция из молибденовых минералов существует трудность отделения его микроколичеств от значитель-

ных количеств молибдена, а также рения и других элементов, причем в получаемом для радиоактивационного анализа чистом образце технеция совершенно должен отсутствовать молибден. Поэтому анализ минералов (например, MoS_2 , иттро-танталита) основан на комплексном применении различных методов отделения: хроматографического, дистилляционного, соосаждения и т. д. Примером методики выделения технеция из молибденсодержащих минералов может служить работа Бойда и Ларсена [86].

Минерал MoS_2 сплавляют с пятикратным количеством перекиси натрия в циркониевом или железном тиглях. Для контролирования химического процесса на каждой стадии и определения химического выхода технеция к расплаву добавляют радиоактивный изотоп (обычно $\text{Tc}^{96} + \text{Tc}^{95m}$). Сплав растворяют в воде, раствор кипятят и после охлаждения осаждают гидроксид железа. Фильтрат в количестве 1—45 л пропускают через колонку размером $22 \times 9,6$ см, заполненную сильноосновным анионитом (дауэкс-2 или амберлит IRA-410). Технеций, рений, а также незначительная часть молибдена, рутения, сульфат-ионов и т. д. сорбируются анионитом. Катионы Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} и др. проходят через колонку. Затем молибдат и другие анионы вымывают 1 M раствором NaNO_3 при pH 10 или 2 N раствором NaOH после промывания колонки дистиллированной водой. Технеций и рений вымывают 2 N раствором HClO_4 (или NaClO_4). Раствор подкисляют, нагревают, обрабатывают бромной водой и затем из него осаждают сульфиды рения и технеция. Осадок растворяют в смеси NH_4OH и H_2O_2 и упаривают полученный раствор почти досуха. Остаток растворяют в 10 M HCl , раствор нагревают в течение часа и осаждают Re_2S_7 сероводородом. При этом происходит отделение основной массы рения от технеция, который остается в растворе. Раствор разбавляют до 1 N HCl , обрабатывают бромной водой и пропускают сероводород для осаждения Tc_2S_7 и оставшегося рения в виде Re_2S_7 . Для окончательного отделения технеция от рения сульфиды растворяют в смеси NH_4OH и H_2O_2 и пропускают через колонку с анионитом дауэкс-2. Затем анионит промывают 0,25 M раствором HClO_4 со скоростью 0,5 мл/мин. Вначале вымывается рений, затем технеций. Элюат, содержащий технеций, разбавляют, обрабатывают бромной водой, добавляют 1—1,5 мг меди в качестве носителя и осаждают сульфиды.

Сульфид меди вместе с осажденным на нем технецием подвергался дальнейшей переработке для количественного определения технеция тем или иным методом. Так, после растворения его в смеси NH_4OH и H_2O_2 технеций может быть выделен электролизом для последующего спектрального определения, а после удаления меди — для масс-спектрального, спектрофотометрического или полярографического анализов. С помощью нейтроактивационного метода было показано, что в молибденовом блеске содержание технеция не превышает 10^{-9} — 10^{-10} г/кг.

В работах [205—207] при анализе урановой смолки авторы использовали, кроме упомянутых методов, также экстракционное извлечение технеция.

Урановую смолку растворяют в азотной кислоте с обратным холодильником и из раствора осаждают PbSO_4 . Фильтрат после отделения осадка разбавляют и затем добавляют AgNO_3 для удаления Cl^- -ионов. Осадок отфильтровывают, а фильтрат нейтрализуют аммиаком, нагревают и пропускают через раствор в течение нескольких часов сероводород. Осадок сульфидов отделяют путем фильтрования и растворяют в смеси NH_4OH и H_2O_2 . Остаток отфильтровывают, а фильтрат нагревают для удаления избытка H_2O_2 . Затем раствор пропускают через

катионит дауэкс-50 в H^+ -форме и из элюата осаждают оставшийся Mo добавлением α -бензионоксима. После отделения осадка раствор выпаривают, доводя его до 2 N по HNO_3 , добавляют несколько миллиграммов Cu^{2+} и соосаждают технеций на сульфиде меди. Осадок сульфидов растворяют в смеси NH_4OH и H_2O_2 , раствор фильтруют и затем кипятят для удаления H_2O_2 . К раствору добавляют несколько миллиграммов рения в качестве носителя и рассчитанное количество $NaOH$ для получения 5 N раствора. Из раствора технеций и рений экстрагируют метилэтилкетон. После разбавления органической фазы хлороформом технеций реэкстрагируют водой и добавляют 2 мг Cu^{2+} , затем вновь осаждают из 2N HNO_3 сульфиды рения и технеция. Осадок отфильтровывают, растворяют в смеси перекиси NH_4OH и H_2O_2 , раствор кипятят для удаления H_2O_2 , упаривают до 5 мл и нейтрализуют до pH ~ 7 . Подготовленный таким образом раствор пропускают через анионит дауэкс-1 в NO_3^- форме и с помощью 0,25 M раствора $NaClO_4$ отделяют технеций от рения. Ионы ReO_4^- вымывают 220 мл, а ионы TcO_4^- — 360 мл вымывающего раствора. К полученной технециевой фракции добавляют 4 мг Cu^{2+} , подкисляют HNO_3 до 2 N и осаждают смесь сульфидов CuS и Tc_2S_7 . Осадок сульфидов отфильтровывают, промывают, высушивают и измеряют его активность. Химический выход технеция составляет $50 \pm 10\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев В. В., Кулиш Е. Е., Тупицын И. Ф. Получение и применение изотопов. Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 25.
2. Гаврилов В. М., Павлов О. Н. Сборник трудов Государственного института прикладной химии, 45, 81 (1960).
3. Герлит Ю. Б. Материалы Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Гостехиздат, 1958, стр. 187.
4. Герлит Ю. Б. Экстракционное извлечение ионных ассоциатов рения (VII). Автореферат кандидатской диссертации. М., ГЕОХИ АН СССР, 1965.
5. Герлит Ю. Б., Павлоцкая Ф. И., Родин С. С. Хим. наука и промышленность, 4, 465 (1959).
6. Гольданский В. И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. М., Атомиздат, 1964, стр. 112.
7. Желепов Б. С., Драницына Г. Ф. Систематика энергий β -распада. М., Изд. АН СССР, 1962.
8. Желепов Б. С., Крафт Д. Е. Вестник Ленинградского ун-та. Сер. мат., физ., хим., 8, 197 (1955).
9. Желепов Б. С., Пекер Л. К. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
10. Зайцев А. А., Лебедев И. А., Пирожков С. В., Яковлев Г. Н. Радиохимия, 6, 440 (1964).
11. Зайцев А. А., Лебедев И. А., Пирожков С. В., Яковлев Г. Н. Радиохимия, 6, 445 (1964).
12. Звягинцев О. Е. Nature, 118, 262 (1926).
13. Каталог-прейскурант Оксиджской Национальной лаборатории. Стабильные и радиоактивные изотопы. М., Атомиздат, 1955.
14. Картледж Дж. Сб. «Новая химия». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 145.
15. Кирьянов Б. С., Смирнов-Аверин А. П., Галков В. И. Атомная энергия, 13, 595 (1962).
16. Котегов К. В., Павлов О. Н., Шведов В. П. Технеций. М., Атомиздат, 1965.
17. Котегов К. В. Исследование физико-химических свойств соединений технеция и отделения его от рения методом непрерывного электрофореза. Автореферат кандидатской диссертации. Л., ЛТИ, 1965.

18. Кузина А. Ф. Ж. аналит. химии, 17, 489 (1962).
19. Кузина А. Ф., Спицын Викт. И. Ж. неорган. химии, 5, 1006 (1960).
20. Кузина А. Ф., Жданов С. И., Спицын Викт. И. Докл. АН СССР, 144, 836 (1962).
21. Кузина А. Ф., Тагиль Т. С., Замошникова Н. Н., Спицын Викт. И. Докл. АН СССР, 145, 106 (1962).
22. Кукавадзе Г. М., Иванов Р. Н., Мещеряков В. П. Атомная энергия, 8, 365 (1960).
23. Лебедев К. Б. Рений М., Металлургиздат, 1963.
24. Лэмб Е., Сигрен Х., Бошан Е. Получение и применение изотопов. Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады иностранных ученых, т. 10. М., Атомиздат, 1959, стр. 115.
25. Менделеев Д. И. ЖРФХО, 1, 60 (1869).
26. Муриц А. Н., Нефедов В. Д., Рюхин Ю. А., Торопова М. А., Усп. хим., 30, 274 (1961).
27. Нефедов В. Д., Торопов З. В. Радиохимия, 1, 277 (1959).
28. Никитин М. К. Докл. АН СССР, 148, 595 (1963).
29. Поздняков А. А. Усп. хим., 34, 300 (1965).
30. Поздняков А. А. Ж. аналит. химии, 20, 473 (1965).
31. Поздняков А. А., Басаргин Н. Н., Герлит Ю. Б. Докл. АН СССР, 144, 861 (1962).
32. Поздняков А. А., Рябчиков Д. И. Сб. «Радиохимические методы определения микроэлементов». М.—Л., изд-во «Наука», 1965, стр. 130.
33. Поздняков А. А., Спиваков Б. Я. Сб. «Химические основы экстракционного метода разделения элементов», М., изд-во «Наука», 1966, стр. 133.
34. Рапп А. Ф. Материалы Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 14. М., Физматгиз, 1958, стр. 86.
35. Руденко Н. П., Пастухова З. В. Радиохимия, 1, 277 (1959).
36. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В. Ж. аналит. химии, 13, 155 (1958).
37. Рябчиков Д. И., Поздняков А. А. Докл. АН СССР, 150, 153 (1964).
38. Рябчиков Д. И., Поздняков А. А. Докл. АН СССР, 161, 896 (1965).
39. Рябчиков Д. И., Поздняков А. А. Сб. «Современные методы анализа». М., изд-во «Наука», 1965, стр. 327.
40. Спицын Викт. И., Кузина А. Ф. Атомная энергия, 5, 141 (1958).
41. Спицын Викт. И., Кузина А. Ф. Докл. АН СССР, 124, 846 (1959).
42. Спицын Викт. И., Кузина А. Ф., Природа, № 3, 59 (1964).
43. Спицын Викт. И., Кузина А. Ф., Замошникова Н. Н., Тагиль Т. С. Докл. АН СССР, 144, 1066 (1962).
44. Спицын Викт. И., Кузина А. Ф., Замошникова Н. Н., Облова А. А. Третья международная конференция по использованию атомной энергии в мирных целях (Женева, 1964 г.). Доклад 28/P/349.
45. Справочник химика, т. 2. М.—Л., Госхимиздат, 1963.
46. Фадеева М. С., Павлов О. Н., Бакунина В. В. Ж. неорган. химии, 3, 165 (1958).
47. Флегенхеймер Дж., Зельман-Эггеберт В. В. Материалы Первой международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Гостехиздат, 1958, стр. 191, 194.
48. Шведов В. П., Котегов К. В. Радиохимия, 5, 374 (1963).
49. Шведов В. П., Котегов К. В. Сб. «Химия и технология изотопов». М.—Л., Госхимиздат, 1964, стр. 76.
50. Ahrens L. H. Geochim. cosmochim. acta, 2, 155 (1952).
51. Al-Kaoussi M., Magee R. J., Wilson C. L. Talanta, 9, 125 (1962).

52. Al-Kayssi M., Magee R. J., *Talanta*, **10**, 1047 (1963).
53. Alperovitch E. A., Miller J. M. *Nature*, **176**, 299 (1955).
54. Alperovitch E. A., Miller J. M. *Nucleonics*, **13**, 68 (1955).
55. Anders E. *Phys. Rev.*, **110**, 427 (1958).
56. Anders E. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **9**, 203 (1959).
57. Anders E. *The Radiochemistry of Technetium*. Washington, 1960.
58. Anders E., Sen Sarma R. N., Kats P. H. *J. Chem. Phys.*, **24**, 622 (1956).
59. Anderson E., Buckley R. A., Hellowell A., Hume-Rothery W. *Nature*, **188**, 48 (1960).
60. Ashizawa F. T., Kuroda P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 12 (1957).
61. Astheimer L., Schwochau K. *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 382 (1964).
62. Atteberry R. W., Boyd G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4805 (1950).
63. Attrep M. *Analyt. Chem.*, **34**, 1349 (1962).
- 63a. Baeckman A., Feuerstein H. *Radiochim. Acta*, **4**, 111 (1965).
64. Bainbridge K. T., Goldhaber M. *Phys. Rev.*, **84**, 1260 (1951).
65. Bainbridge K. T. *Chem. Eng. News*, **30**, 654 (1952).
66. Bainbridge K. T., Goldhaber M., Wilson E. *Phys. Rev.*, **90**, 430 (1953).
67. Bailey R. A., Yaffe L. *Canad. J. Chem.*, **38**, 1871 (1960).
68. Barret P. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **218**, 104 (1953).
69. Barret P. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **218**, 1132 (1953).
70. Barriere M. *Chem. Trade News*, **74**, 159 (1896).
71. Bauman E. J., Searle N. Z., Yalow A. A., Siegel E., Seidlin S. M. *Am. J. Physiol.*, **185**, 71 (1956).
72. Baumgärtner F. Preprint No SM-57/20 (Conf-773-14) (1964); Цит. по *Nucl. Sci. Abs.*, 1965, 13486.
73. Baumgärtner F., Fisher E. O., Zahn U. *Naturwiss.*, **48**, 478 (1961).
74. Baumgärtner F., Fisher E. O., Zahn U. *Naturwiss.*, **49**, 156 (1962).
75. Beck A., Dyrssen D., Ekberg S. *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1695 (1964).
76. Beckman T. J., Lederer M. J. *Chromatog.*, **5**, 341 (1961).
77. Bensi V., Sarius A. M. *Physics of fast and intermediate reactors*. Vienna, IAEA, 1961.
78. Berg O., Tacke I. *Naturwiss.*, **13**, 571 (1925).
79. Beydon J., Papineau L. *Compt. rend.*, **238**, 791 (1954).
80. Bohl R. W. *J. Nucl. Mater.*, **7**, 99 (1962).
81. Boyd G. E., Larson Q. V., Motta E. E. *U. S. Atomic Energy Commission Document 2151* (1948).
82. Boyd G. E. *J. Chem. Educ.*, **36**, 3 (1959).
83. Boyd G. E., Cobble J. W., Nelson C. M., Smith W. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 556 (1952).
84. Boyd G. E., *Phys. Rev.*, **99**, 430 (1955).
85. Boyd G. E., Sites J. R., Larson Q. V., Baldock C. R. *Phys. Rev.*, **99**, 1030 (1955).
86. Boyd G. E., Larson Q. V. *J. Phys. Chem.*, **60**, 707 (1956).
87. Boyd G. E., Larson Q. V. *J. Phys. Chem.*, **64**, 988 (1960).
88. Boyd G. E., Larson Q. V., Motta E. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 809 (1960).
89. Brewer L., Rosenblatt G. M. *Chem. Rev.*, **61**, 257 (1961).
90. Bridgman P. W. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **84**, 117 (1955).
91. Buckel W. L. *Metallurgy*, **13**, 814 (1959).
92. Buckley R., Hume-Rothery W. *J. Iron and Steel Inst.*, **201**, 121 (1963).
93. Busey R. H., Larson Q. V. *U. S. Atomic Energy Commission Document ORNL-2584* (1958).

94. Buttler T. A., Lamb E., Pupp A. F. *Radioisotopes in the Physical Sci. and Industry*. IAEA, Vienna, 1962.
95. Byers H. *Stamp. Phys. Rev.*, **112**, 77 (1952).
96. Burkhart L. E., Peed W. F., Saunders B. G. *Phys. Rev.*, **73**, 347 (1948).
97. Campbell M. H. *Analyt. Chem.*, **35**, 2052 (1963).
98. Cartledge G. H. *Corrosion*, **11**, 335 (1955).
99. Cartledge G. H. *Corrosion*, **15**, 469 (1959).
100. Cartledge G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2658 (1955).
101. Cartledge G. H. *J. Phys. Chem.*, **59**, 979 (1955).
102. Cartledge G. H. *J. Phys. Chem.*, **60**, 32 (1956).
103. Cartledge G. H., Sympton R. F. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1037 (1956).
104. Cartledge G. H. *J. Phys. Chem.*, **61**, 979 (1957).
105. Cartledge G. H. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1882 (1960).
106. Cartledge G. H. *Proc. Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Science and Industry*, IAEA, Copenhagen, vol. 3, 1960, p. 549.
107. Cartledge G. H., Sympton R. F. *J. Phys. Chem.*, **61**, 973 (1957).
108. *Chem. Eng. News*, **39**, N 9, 52 (1961).
109. *Chem. Eng. News*, **39**, N 13, 37 (1961).
110. Chiolori G., Ricci R. *Nuovo cimento*, **19**, 1121 (1961).
111. Cobble J. W. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1443 (1953).
112. Cobble J. W., Boyd G. E., Smith W. T., Nelson C. M., Parker G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1852 (1952).
113. Cobble J. W., Smith W. T., Boyd G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5777 (1953).
114. Coleman C., Brown K., Moore J., Allen K. *Proc. Second. Internat. conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*. Geneva, P/510, USA (1958).
115. Coleman C., Kappelmann F., Weaker B. *Nucl. Sci. Eng.*, **8**, 507 (1960).
116. Colton R. C. *J. Chem. Soc.*, 2078 (1962).
117. Colton R. C. *Nature*, **193**, 872 (1962).
118. Colton R. C., Dalziel J., Gciffith W. P., Wilkinson G. *J. Chem. Soc.*, 71 (1960).
119. Colton R. C., Morley F. UKAEA, Report AERE R 3746 (1961).
120. Colton R. C., Peacock R. D. *Quart. Rev.*, **16**, 299 (1962).
121. Compton V. B., Corenzwit E., Maita J. P., Matthias B. T., Morin F. *J. Phys. Rev.*, **123**, 1567 (1961).
122. Corvaja C., Giacometti G. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2734 (1964).
123. Crouthamel C. E. *Analyt. Chem.*, **29**, 1756 (1957).
124. Crouthamel C. E., Fudge A. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 240 (1958).
125. Csikai J., Bacso J., Daroczy A. *Nucl. Phys.*, **41**, 316 (1963).
126. D'Alte Da Veiga L. M. *Phyl. Mag.*, **7**, 1247 (1962).
127. D'Alte Da Veiga L. M., Walford L. K. *Phyl. Mag.*, **8**, 349 (1963).
128. Dalziel J., Gill N. S., Nyholm R. S., Peacock R. D. *J. Chem. Soc.*, 4012 (1958).
129. Darby J. B., Lam D. J., Norton L. J., Downey J. W. *J. Less-Common Metals*, **4**, 558 (1962).
130. Darby J. B., Lam D. J., Norton L. J., Downey J. W. *J. Less-Common Metals*, **6**, 165 (1964).
131. Darby J. B., Zegler S. T. *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1825 (1962).
132. Daudel R. *J. Phys. et radium*, **13**, 557 (1952).
133. Daunt J. G., Cobble J. W. *Phys. Rev.*, **92**, 507 (1953).
134. Eakins J. D., Humphries D. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 737 (1963).
135. Eakins J. D., Humphreys D. G., Mellish C. E. *J. Chem. Soc.*, **1963**, 6012.
136. Edwards A. J., Hugill D., Peacock R. D. *Nature*, **200**, 672 (1963).

137. El-Sayed M. A., Kaesz H. D. *Inorg. Chem.*, **2**, 158 (1963).
138. Everling F. *Nucl. Phys.*, **36**, 228 (1962).
139. Fairman W., Sedlet J. TID-7696, Argone Nat. Lab., 10 (1964); Цит. по *Nucl. Sci. Abs.*, **1965**, 305.
140. Farr I. D., Bowmann W. E. CONF-206-3, Los Alamos Sci. Lab., (1963).
141. Feitknecht J., Herr W., Hoffmeister W. *Helv. Phys. acta*, **35**, 289 (1962).
142. Fergusson J. E., Nyholm R. S. *Nature*, **183**, 1039 (1959).
143. Fergusson J. E., Nyholm R. S. *Chem. and Ind.*, **13**, 347 (1960).
144. Finkelburg W., Humbach W. *Naturwiss.*, **2**, 35 (1955).
145. Fisher S. A., Meloch V. W. *Analyt. Chem.*, **24**, 1100 (1952).
146. Flagg J. F., Bleidner W. E. *J. Chem. Phys.*, **13**, 269 (1945).
147. Flegenheimer J., Baro G. B., Medina A. *Z. Naturforsch.*, **10a**, 798 (1955).
148. Flegenheimer J., Geithoff D. *Z. Naturforsch.*, **12a**, 351 (1957).
149. Flegenheimer J., Seelman-Eggebert W. *Z. Naturforsch.*, **11a**, 678 (1956).
150. Flitcroft N., Huggins D. K., Kaesz H. D. *Inorg. Chem.*, **3**, 1123 (1964).
151. Floss J. G., Grosse A. V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 44 (1960).
152. Fowler W. A., Burbidge G. R., Burbidge E. M. *Astrophys. J.*, **122**, 271 (1955).
153. Fried S. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 442 (1948).
154. Fried S., Hall N. F. *Phys. Rev.*, **81**, 741 (1951).
155. Fried S., Jaffey A. H., Hall N. F., Glendenin L. E. *Phys. Rev.*, **81**, 741 (1951).
156. Garvalho R. A. G. Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, P/1810 (1958).
157. Gile J. D., Garrison W. M., Hamilton J. G. U. S. Atomic Energy Commission Document UCRL-1419, 1951.
158. Glendenin L. E. Radiochemical studies the Fission Products, vol. 3. N. Y., 1951.
159. Glendenin L. E. National Nuclear Energy Series DIV XV-9, Paper 259 (1951), S. 1545; Цит. по [305].
160. Goishi W., Libby W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6109 (1952).
161. Gollither R. W. Patent U. S. 3165376 (1965); цит. по *Nucl. Sci. Abs.*, **1965**, 3553.
162. Hackney J. C. *Chem. Educ.*, **28**, 186 (1951).
163. Hahn O. *Helv. chim. acta*, **36**, 77 (1953).
164. Hahn O. *Helv. chim. acta*, **36**, 608 (1953).
165. Hall N. F., Johns D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5787 (1953).
166. Hamilton J. G. UCRL-98 (1948); цит. по [305].
167. Harper P. V., Beck R., Charleston D., Lathrop K. A. *Nucleonics*, **22**, 50 (1964).
168. Hermann R. J. *Prakt. chem.*, **38**, 91 (1846).
169. Hermann R. J. *Bulletin de la Societe Imperiale de Moscou*, **15**, 4105 (1877).
170. Herr W. *Z. Naturforsch.*, **9a**, 907 (1954).
171. Herszfeld M. *Compt. rend.*, **184**, 968 (1927).
172. Heydegger H., Kuroda P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 12 (1959).
173. Hieber W., Herget C. *Angew. Chem.*, **73**, 579 (1961).
174. Hileman J. C., Huggins D. K., Kaesz H. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2953 (1961).
175. Hileman J. C., Huggins D. K., Kaesz H. D. *Inorg. Chem.*, **1**, 993 (1962).
176. Hilton D. A., Reed D. *Analyst.*, **89**, 599 (1964).
177. Hiroshi Hamaguchi, Kazuaki Kawabuchi, Roro Kuroda. *Analyt. Chem.*, **36**, 1654 (1964).

178. Hoar T. P., Evans U. R. *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 212 (1952).
179. Hoelemann H. *Z. anorg. allg. chem.*, **211**, 195 (1933).
180. Hoffmann J. I., Lundell G. E. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **22**, 465 (1939).
181. Howard O. H., Weber C. W. *Analyt. Chem.*, **34**, 530 (1962).
182. Huffman E. H., Oswalt R. L., Williams L. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 49 (1956).
183. Huggins D. K., Kaesz H. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4474 (1961).
184. Ichikawa F. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1126 (1959).
185. Inghram M. G., Hess D. C., Hayden R. J. *Phys. Rev.*, **72**, 1269 (1947).
186. Inghram M. G. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **4**, 81 (1954).
187. Ishibashi M., Fujinaga T., Koyama M. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 1260 (1960).
188. Shimori T., Nakamura E., Akatsu J. *J. Atom. Energy Soc., Japan*, **3**, 767 (1961).
189. Jacobi E. *Helv. chim. acta*, **31**, 2118 (1948).
190. Jaffey A. H., Fried S., Hall N., Glendenin L. *Phys. Rev.*, **81**, 2 (1951).
191. Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L. *Talanta*, **2**, 93 (1959).
192. Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L. *Mikrochim. acta*, 5—6, 721 (1960).
193. Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L. *Talanta*, **4**, 17 (1960).
194. Jezowska-Trzebiatowska B., Baluka M. *Bull. L'acad. Polonaise Sci., Ser. Sci. Chem.*, **13**, 1 (1965).
195. Jones W. H., Milford F. J. *Phys. Rev.*, **125**, 1259 (1962).
196. Jordan P. *Naturwiss.*, **40**, 407 (1953).
197. Kanellakopoulos B. Über Ternäre Oxide des 3-bis 7-Wertigen Technetiums mit Alkalien. Kernforschungszentrum Institut für Radiochemie. Karlsruhe, Germany, 1964.
198. Katcuff S. *Phys. Rev.*, **99**, 1618 (1955).
199. Katcuff S. *Phys. Rev.*, **111**, 575 (1958).
200. Katcuff S. *Nucleonics*, **16**, 78 (1958).
201. Katz S. Contract W-7405 eng-26 (Oak Ridge Nat. Lab., Tenn.), 1964; цит. по *Nucl. Sci. Abstr.*, 1964, 12038.
202. Keller C., Kanellakopoulos B. *Radiochim. acta*, **1**, 107 (1963).
203. Keller C., Kanellakopoulos B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 787 (1965).
204. Kenna B. T. *J. Chem. Educ.*, **39**, 436 (1962).
205. Kenna B. T., Kuroda P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 1 (1960).
206. Kenna B. T., Kuroda P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 142 (1961).
207. Kenna B. T., Kuroda P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 493 (1964).
208. Kern S. *Compt. rend.*, **85**, 72 (1877).
209. Kern S. *Chem. Trade News*, **36**, 4 (1877).
210. Kertles A. S., Beck A. *Proc. Seventh Intern. Conf. Stockholm*, 1962, p. 352.
211. Kessler K. G., Trees R. E. *Phys. Rev.*, **92**, 303 (1953).
212. Kiba Toshiyasu, Miura Akiko, Sugioka Yasuyuki. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 663 (1963).
213. Kienle P., Weckermann B., Baumgärtner F., Zahn U. *Naturwiss.*, **49**, 294 (1962).
214. Kienle P., Baumgärtner F., Weckermann B., Zahn U. *Radiochim. acta*, **1**, 84 (1963).
215. Kienle P. *Z. Phys.*, **176**, 226 (1963).
216. Kimura Kan. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 63 (1961).
- 216a. Klofutar C., Cfular V., Kasovec T. *Nuclearni Institut Jozef Stefan, Ljubljana (Yugoslavia)*; цит. по *Nucl. Sci. Abs.*, 1965, 42595.
217. Knox K., Coffey C. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 7 (1959).

218. Knox K., Ginsberg A. P. *Inorg. Chem.*, **1**, 945 (1962).
219. Knox K., Tyree S. Y., Srivastara R. D., Norman V., Basset J. Y., Holloway J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3358 (1957).
220. Koyama M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1766 (1961).
221. Kraus K. A., Nelson G. F., Moore G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3972 (1955).
222. Kuroda P. K., Edwards R. J. *Chem. Phys.*, **22**, 1940 (1954).
223. Kuroda K. P., Nenou M. *Nucl. Sci. Eng.*, **10**, 70 (1961).
224. Lam D. J., Darby J. B., Downey J. W., Norton L. J. *Nature*, **192**, 744 (1961).
225. Lederer M. *Analyt. chim. acta*, **12**, 146 (1955).
226. Lefort M. *Bull. Soc. chim. France*, N 4, 882 (1963).
227. Levi M., Lederer M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 381 (1957).
228. Love D. L., Greendale A. F. *Analyt. Chem.*, **32**, 780 (1960).
229. Magee R. J., Al-Kayssi M. *Analyt. chim. Acta*, **27**, 469 (1962).
230. Magee R. J., Scott I. A. P., Wilson C. L. *Talanta*, **2**, 376 (1959).
231. Magneli A., Anderson G. *Acta chem. Scand.*, **9**, 1378 (1955).
232. Marmier P. *Helv. phys. acta*, **22**, 155 (1949).
233. Matsuura N., Yumoto H. *Radioisotopes*, **8**, 32 (1959).
234. Mattias B. T. *Rev. Mod. Phys.*, **33**, 499 (1961).
235. Mauser I. M., Sugihara T. *Nucl. Phys.*, **42**, 582 (1963).
236. McAfee J. G., Fueger C. F., Stern H. S., Wagner H. N., Migita T. Jr. *J. Nucl. Med.*, **5**, 811 (1964).
237. McDonald B. J., Tyson G. J. *Acta Crystallogr.*, **15**, 87 (1962).
238. Meggers W. F. *Spectrochim. acta*, **4**, 317 (1951).
239. Merrill P. W. *Astrophys. J.*, **116**, 21 (1952).
240. Merrill P. W. *Science*, **115**, 484 (1952).
241. Meyer R. J., Oldham R. D., Larson R. P. *Analyt. Chem.*, **36**, 1975 (1964).
242. Michaelson H. B., Peed W. F. *J. Appl. Phys.*, **21**, 536 (1950).
243. Michelich J. W., Golhaber M. *Phys. Rev.*, **82**, 672 (1951).
244. Mixheev N. B., Garhy M., Moustafa Z. *Atompraxic*, **10**, 264 (1964).
245. Miller F. J., Kelley M. T., Thomason P. F. *Advances in Polarography. Proc. the Second Intern. Congr., London, 1960, vol. 2, p. 716.*
246. Miller F. J., Thomason P. F. *Analyt. Chem.*, **32**, 1429 (1960).
247. Miller F. J., Thomason P. F. *Analyt. Chem.*, **33**, 404 (1961).
248. Miller F. J., Zittel H. E. *Analyt. Chem.*, **34**, 1349 (1962).
249. Miller F. J., Zittel H. E. *Analyt. Chem.*, **35**, 299 (1963).
250. Minami E., Honda M., Sasaku Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 372 (1958).
251. Monaro S., Vingiani G. B., Ricci R. A., Lieshout R. V. *Physica*, **28**, 52 (1962).
252. Monaro S. *Nuovo cimento*, **28**, 63 (1962).
253. Mooney R. C. L. *Phys. Rev.*, **72**, 1269 (1947).
254. Mooney R. C. L. *Acta Crystallogr.*, **1**, 161 (1948).
255. Moore C. E. *Science*, **114**, 59 (1951).
256. Moore F. L. *Liquid-Liquid Extraction with High-molecularweight Amines.* Washington, 1960, p. 22.
257. Morgan F., Sizeland M. L. *Tracer experiments on technetium.* Atomic Energy Research Establishment. Harwell, Berkahire, 1957.
258. Morin F. J., Maita J. P. *Phys. Rev.*, **129**, 1115 (1963).
259. Morrow J. C. *J. Phys. Chem.*, **60**, 19 (1956).
260. Motta E. E., Boyd G. E., Larson Q. V. *Phys. Rev.*, **72**, 1270 (1947).
261. Münze R. *Kernenergie*, **4**, 808 (1961).
262. Nelson C. M., Boyd G. E., Smith W. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 348 (1954).

263. Nelson F., Kraus K. A. Seminar on the Practical Applications of Short-Lived Radioisotopes Produced in Small Research Reactors, IAEA. Vienna, 1962.
264. Nelson F., Philips H. O., Kraus K. A. Radioisotopes Phys. Sci. Ind. Proc. Conf. Use. Copenhagen, 3, 387 (1960).
265. Nelson F., Murase T., Kraus K. A. J. Chromatogr., 13, 503 (1964).
266. Noddack W., Noddack J. Z. Phys. Chem., 125, 264 (1927).
267. Noddack W., Tacke I. Naturwiss., 13, 567 (1925).
268. Ogawa M. J. Chem. Soc., 1908, 952.
269. Ossicini L., Saracino F., Lederer M. J. Chromatogr., 16, 524 (1964).
270. Palm C., Fischer E. O., Baumgärtner F. Naturwiss., 49, 279 (1962).
271. Palm C., Fischer E. O., Baumgärtner F. Tetrahedron Lett., 6, 253 (1962).
272. Parker G. W., Kuroda P. K. J. Chem. Phys., 25, 1084 (1956).
273. Parker G. W., Kuroda P. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 153 (1958).
274. Parker G. W., Martin W. J. U. S. Atomic Energy Commission Document ORNL-870 (1950).
275. Parker G. W., Martin W. J. U. S. Atomic Energy Commission Document, ORNL-1116, 26 (1952).
276. Parker G. W., Reed J., Rauch J. W. U. S. Atomic Energy Commission Document, AECD-2043 (1949).
277. Pennington E. M., Duckworth H. E. Canad. J. Phys., 32, 804 (1954).
278. Perrier C., Segre E. Nature, 140, 193 (1937).
279. Perrier C., Segre E. J. Chem. Phys., 5, 712 (1937).
280. Perrier C., Segre E. J. Chem. Phys., 7, 155 (1939).
281. Perrier C., Segre E. Nature, 159, 24 (1947).
282. Phillips G. M., Hillary J. J. Brit. Patent 896758 (1962); цит. по Nucl. Sci. Abs., 1962, 18999.
283. Picklesimer M. L., Sedula S. T. Phys. Rev. Letters, 9, 254 (1962).
284. Pinajian J. J. Contract W-7405 eng-26 (1965); цит. по Nucl. Sci. Abs., 1965, 22099.
285. Pirs M., Magee R. J. Talanta, 8, 395 (1961).
286. Porter R. A., McMillan W. G. Phys. Rev., 117, 795 (1960).
287. Quinn J. L. Radiology, 84, 354 (1965).
288. Rimshaw S. J. U. Patent S. 3005683 (1961); цит. по Nucl. Sci. Abs., 1961, 30786.
289. Rimshaw S. J., Malling G. F. Analyt. Chem., 33, 751 (1961).
290. Roberts F. P., Smith F. M., Wheelwright E. J. Contract At (45-1)-1350, General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, Richland. Washington, 1962; цит. по Nucl. Sci. Abs., 1962, 31345.
291. Rogers L. B. J. Am. Chem. Soc., 71, 1507 (1949).
292. Rogosa G. L., Reed W. F. Phys. Rev., 100, 1763 (1955).
293. Rulfs C. L., Hirsch R. F., Pacer R. A. Nature, 199, 66 (1963).
294. Rulfs C. L., Meinke W. W. J. Am. Chem. Soc., 74, 235 (1952).
295. Salaria G. B. S., Rulfs C. L., Elving P. J. Analyt. Chem., 35, 979 (1963).
296. Salaria G. B. S., Rulfs C. L., Elving P. J. Analyt. Chem., 35, 983 (1963).
297. Salaria G. B. S., Rulfs C. L., Elving P. J. J. Chem. Soc., 1963, 2479.
298. Salaria G. B. S., Rulfs C. L., Elving P. J. Talanta, 10, 1159 (1963).
299. Salaria G. B. S., Rulfs C. L., Elving P. J. Analyt. Chem., 36, 146 (1964).

300. Sci. News Letters, **83**, 264 (1963).
301. Scheer K. E., Maier-Borst W. Nucl. Medicine, **3**, 214 (1962).
302. Schwochau K. Angew. Chem., **73**, 492 (1961).
303. Schwochau K. Z. Naturforsch., **17**, 630 (1962).
304. Schwochau K. Ber. Kernforschanlage, Jülich, **68**, 101 (1962).
305. Schwochau K. Angew. Chem., **76**, 9 (1964).
306. Schwochau K., Astheimer L. Z. Naturforsch., **17a**, 820 (1962).
307. Schwochau K., Herr W. Z. anorg. allg. Chem., **318**, 198 (1962).
308. Schwochau K., Herr W. Z. anorg. allg. Chem., **319**, 148 (1962).
309. Schwochau K., Herr W. Angew. Chem., **75**, 95 (1963).
310. Seaborg G. T., Segre E. Phys. Rev., **55**, 808 (1939).
311. Segre E. Nuovo cimento, **9**, 1008 (1952).
312. Segre E., Wu C. S. Phys. Rev., **57**, 552 (1940).
313. Selig H., Chernick C. L., Malm J. G. J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 377 (1961).
314. Selig H., Malm J. G. J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 349 (1963).
315. Sen Sarma R. N., Anders E., Miller J. M. J. Phys. Chem., **63**, 559 (1959).
316. Shukla S. K., Lederer M. J. Chromatog., **9**, 255 (1962).
317. Slater J. Phys. Rev., **84**, 1261 (1951).
318. Smith W. T., Cobble J. W., Boyd G. E. J. Am. Chem. Soc., **74**, 4964 (1952).
319. Smith W. T., Cobble J. W., Boyd G. E. J. Am. Chem. Soc., **75**, 5773 (1953).
320. Stang L. G., Richards P. Nucleonics, **22**, 46 (1964).
321. Stern H. S., Zalle J., McAfee J. G. Intern. Appl. Radiation Isotopes, **16**, 283 (1965).
322. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. I. Rev. Mod. Phys., **30**, 585 (1958).
323. Suess H. E. Phys. Rev., **81**, 1071 (1951).
324. Sugarman N., Richter H. Phys. Rev., **73**, 1411 (1948).
325. Szabo Z. G., Lakatos B. J. Inst. Metals, **91**, 117 (1962—1963).
326. Taimoty S. I., Phys. Rev., **81**, 461 (1951).
327. Terry A. A., Zittel H. F. Analyt. Chem., **35**, 614 (1963).
328. Timma D. J. opt. Soc. America, **39**, 898 (1949).
329. Tribalat S., Analyt. chim. acta, **3**, 113 (1949).
330. Tribalat S. Ann. chim., **8**, 642 (1953).
331. Tribalat S. Rhenium et Technetium, Gauthier-Villars. Paris, 1957.
332. Tribalat S. Compt. rend., **251**, 2687 (1960).
333. Tribalat S. Chim. analyt., **44**, 523 (1962).
334. Tribalat S., Beydon J. Analyt. chim. acta, **6**, 96 (1952).
335. Tribalat S., Beydon J. Analyt. chim. acta, **8**, 22 (1953).
336. Trzebiatowski W., Rudzinski J. Z. Chem., **2**, 158 (1962).
337. Tucker W. D., Green M. W., Murrehoff A. P. Atompraxis, **8**, 163 (1962).
338. Усно Каоту, Chang Chauting, Нухон. Japan Atomic Energy Res. Inst. Res. Repts., № 1036, **3** (1962); цит. по РЖХим, 1964, 8Б309.
339. Uhlig H. H. J. Elektrochem. Soc., **97**, 215C (1950).
340. Unik I. P., Rasmussen J. O. Phys. Rev., **115**, 1687 (1959).
341. Van Ostenberg D. O., Lam D. J., Trapp H. D., MacLeod D. E. Phys. Rev., **128**, 1550 (1962).
342. Van Ostenberg D. O., Trapp H. D., Lam D. J., Phys. Rev., **126**, 938 (1962).
343. Van Ostenberg D. O., Trapp H., Lam D. J. Phys. Rev., **126**, 938 (1962).
344. Van Ostenberg D. O. J. Physiol. Soc. Japan, **18**, 1744 (1963).
345. Van Ostenberg D. O., Lam D. J., Trapp H. D., Pracht D. W. Phys. Rev. Letter, **11**, 352 (1963).

346. V i n g i a n i G. B. Nuovo cimento, 23, 729 (1962).
347. W a l a c h D. Acta Crystallogr., 15, 1058 (1962).
348. W a y K., W o o d M. Phys. Rev., 94, 119 (1954).
349. W h i t e J. C., R o s s W. J. Separations by Solvent Extraction with Tri-n-octylphosphine Oxide. Washington, 1961, p. 31.
350. W h i t e J. C., T h o m a s o n P. F. Analytical Development, ORNL-3537, 111 (1963); цит. по Nucl. Sci. Abs., 1964, 13637.
351. Y o s h i n a g a Ока, Т о y o a k u K a t o. J. Chem. Soc. Japan, 85, 128 (1964).

Глава II

ПРОМЕТИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОМЕТИИ

Еще в 1902 г. Браунер [25] на основании данных об атомных весах и о характере процесса разделения неодима и самария путем дробной кристаллизации двойных нитратов магния и редкоземельных элементов (РЗЭ) высказал предположение о существовании неизвестного элемента с порядковым номером 61. Это предположение было подтверждено в 1913 г. Мозли [434] на основании найденной им закономерности между длиной волны рентгеновского излучения и порядковым номером элемента. В период 1917—1926 гг. появились работы, описывающие попытки обнаружить элемент 61 в природе (см. обзоры [25, 42, 301, 410, 578]). Большинство этих попыток оказались неудачными. Две группы ученых — Харрис, Интема и Хопкинс из Иллинойского университета [351] и Ролла и Фернандес из Флорентийского университета [491] долгое время оспаривали приоритет открытия элемента 61. Однако тщательными исследованиями других ученых и главным образом Ноддак [445], Прандтля и Гримма [478] было убедительно показано, что спектр светопоглощения раствора, в котором предполагалось наличие элемента 61, идентичен спектру искусственно приготовленной смеси соединений неодима и самария. Рентгеновские линии, приписываемые элементу 61, оказались линиями некоторых примесей (Сг, Ва и Рт).

Согласно правилу Маттауха, элемент с порядковым номером 61 не должен иметь стабильных изотопов. После открытия этого правила начались усиленные поиски ядерных реакций синтеза радиоизотопов элемента 61. Первые же попытки использовать для этой цели облучение неодима и празеодима заряженными частицами [251, 394, 476, 573] привели к открытию новых активностей, не принадлежащих к радиоизотопам самария и неодима. Однако первое неопровержимое доказательство существования изотопов элемента 61 было получено в 1945 г. Маринским, Глендениным и Кориеллом [412], которые использовали ионообменный метод разделения

РЗЭ. Были выделены фракции радиоизотопов элемента 61 из продуктов деления ядер урана и продуктов (n, γ)-реакции на неодим под действием тепловых нейтронов. Эти данные были вскоре подтверждены Кеттлем и Бойдом [372]. На полученной хроматограмме (рис. 45) отчетливо виден пик элемента 61, расположенный между

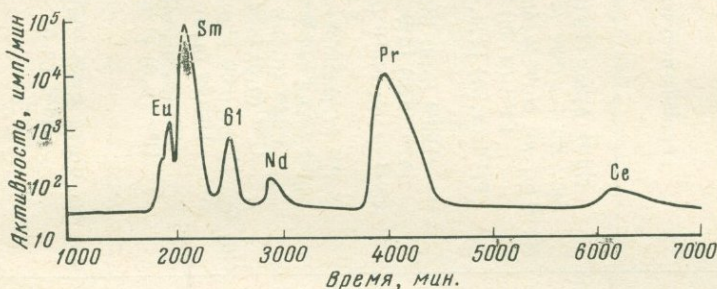


Рис. 45. Хроматографическое разделение редкоземельных элементов на катионите дауэкс-50 [372]

Размеры колонки 910×2,6 мм, зернение катионита 270—325 меш. Элюент — 5%-ный раствор цитрата аммония (рН 3,2). Скорость вымывания 0,35—0,45 мл/см². Температура 100° С

самарием и неодимом. Были идентифицированы радиоизотопы элемента 61 с массой 147 ($T_{1/2} = 3,7$ года) и массой 149 ($T_{1/2} = 47$ час.) Впоследствии массовое число этих изотопов было подтверждено масс-спектрометрическими измерениями [345, 366]. В 1949 г. XV конференция Международного химического союза в Амстердаме утвердила название элемента 61 прометий (Pm), предложенное авторами его открытия [412].

Изотопы прометия

В настоящее время известно 16 радиоактивных изотопов и изомеров прометия с массовыми числами от 141 до 154 (табл. 21). Периоды полураспада их лежат в интервале от 34 сек. до 17,7 года.

Большинство изотопов прометия (с массовыми числами 141, 142, 146, 148, 149, 150) были впервые получены в 1952 г. при облучении окислов изотопов неодима ($\text{Nd}^{142}_2\text{O}_3$ (93,00%)*, ($\text{Nd}^{143}_2\text{O}_3$ (83,93%), ($\text{Nd}^{144}_2\text{O}_3$ (93,45%), ($\text{Nd}^{145}_2\text{O}_3$ (78,6%), ($\text{Nd}^{146}_2\text{O}_3$ (95,60%), ($\text{Nd}^{148}_2\text{O}_3$ (89,85%) и ($\text{Nd}^{150}_2\text{O}_3$ (94,76%) протонами с энергией $8,9 \div 11$ Мэв и α -частицами с энергией $15 \div 35$ Мэв [376].

Pm^{141} образуется также при делении ядер тория и урана протонами с энергией 660 Мэв [124] и при расщеплении ядер самария и европия протонами такой же энергии [87, 90] (табл. 22). Сечение

* В скобках указана степень обогащения окиси данным изотопом.

Изотопы прометия *

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, Мэв		Реакция получения
			β	γ	
141	22±1 мин.	β^+ , э.з., γ э.з./ β^+ = 0,64	2,6	0,195; 0,511	Nd ¹⁴² (p,2n); Th (p, θ); Sm, Eu + p (660 Мэв) [87]
142	30 сек. [449]; 34 сек. [265]	β^+ , э.з., γ э.з./ β^+ = 0,05	3,780	1,6	Nd ¹⁴² (p, n); Nd ¹⁴² (α ,4n) [414, 449]; Pr ¹⁴¹ (α ,3n)
143	267 +15 дней [265]	э.з., γ		0,480; 0,624; 0,699; 0,744 [265]	Pr ¹⁴¹ (α ,2n) [265, 449]
144	349 +16 дней [265]	э.з., γ		0,480; 0,624; 0,699 [265]	Nd ¹⁴⁴ (p,n) [265]; Pr ¹⁴¹ (α ,n) [449, 552]
145	17,7±0,4 лет 6,3·10 ⁹ лет (α) [265]	э.з., γ , α /э.з. = (2,8± 0,6)·10 ⁻⁹ [447]	2,24±0,04 (α) [447]	0,072	Nd ¹⁴⁵ (p,n); Nd ¹⁴⁵ (d,2n); э.з. Sm ¹⁴⁴ (n, γ) Sm ¹⁴⁵ → Pm ¹⁴⁵
145	710±70 дней	β^- , э.з., γ э.з./ β^- = 2	0,779; 0,730 [453]	0,749 (β^-); 0,453 (э.з.), 1,198	Nd ¹⁴⁶ (p,n); Nd ¹⁴⁶ (d,2n); Pm ¹⁴⁷ (n,2n); U ²³⁵ (n, θ) [489]
146	14 ÷ 18 дней	β^+	0,450		Nd, Eu, U + p (660 Мэв) [87, 88, 125] U ^{235, 235} (n, θ)
147	2,7±0,1 года	β^-	0,225	0,121 (10 ⁻³ %)	
148	5,4 дня [225, 344, 392, 488]	β^+ , γ	0,420; 0,520; 0,708; 1,020; 1,613; 1,927 [344]	0,551; 0,914; 1,465 [225]	U ²³⁸ (p, θ) [82] U ²³⁸ (p, θ) [125]
148	41 день [225, 392, 488]	β^- , γ	0,120; 1,900; 2,460; [259];	0,076; 0,099; 0,189; 0,289; 0,312; 0,413; 0,433; 0,502; 0,551; 0,602; 0,630; 0,727; 0,916; 1,015; 1,465 [225]	Nd, Sm, Eu + p (660 Мэв) [87, 88, 90]; Nd ¹⁴⁸ (p,n)

882

Таблица 21 (продолжение)

Массовое число	Период распада	Тип распада	Энергия излучения, Мэв		Реакция получения
			β	γ	
149	52,8 часа	β^- , γ	0,210; 0,470; 0,784; 1,064	0,850; 0,582; 0,548; 0,285	U ²³⁵ (n, θ); Nd ¹⁴⁸ (n, 2n); (d,n)
150	2,7 часа	β^- , γ	2,010; 3,050	0,34; 0,40; 0,57; 0,70; 0,82; 1,17; 1,33; 1,68; 1,95; 2,75 [316]	Nd ¹⁵⁰ (p,n); Nd ¹⁵⁰ (d,2n); U ²³⁵ (n, θ)
151	27,5 часа [267]	β^- , γ	0,485; 0,725; 0,84; 0,96; 1,1; 1,20 [267]	0,005; 0,066; 0,069; 0,091; 0,1048; 0,1677; 0,1684; 0,209; 0,3238; 0,3449; 0,4445; 0,741; 0,821 [267]	U ²³⁵ (n, θ); U ²³⁸ (γ , θ); U ²³⁸ (p, θ) [82, 125]; Nd (n, γ) [266]
152	5±1 мин.	β^- , γ	2,200±0,5	0,122; 0,245; 1,0	Sm ¹⁵² (n,p)
153	5,5±0,2 мин. [387]	β^- , γ	1,65 [387]	0,125; 0,180 [387]	Sm ¹⁵⁴ (γ ,p) [387]
154	2,5±0,5 мин.	β^- , γ	2,5		Sm ¹⁵⁴ (n,p)

* Составлена по данным монографии [47]; ссылки приведены только на работы, не вошедшие в данную монографию.

Выходы изотопов прометия

Ядерные реакции	Pm ¹⁴¹	Pm ¹⁴³	Pm ¹⁴⁴	Pm ¹⁴⁶ ($T_{1/2} = 14 \div$ $\div 17$ дней)	Pm ¹⁴⁶ ($T_{1/2} = 710$ дней)
Расщепление Nd протонами (660 Мэв), мбарн				4,1	
Расщепление Sm протонами (660 Мэв), мбарн					
Расщепление Eu протонами (660 Мэв), мбарн	73			1,5	
Расщепление Ta протонами (660 Мэв), мбарн		4,0			
Расщепление Hf протонами (660 Мэв), мбарн	16 *	5,0	1,5		0,1
Деление U ²³⁵ тепловыми нейт- ронами, %					4,2 · 10 ⁻⁷
Деление U ²³³ тепловыми нейт- ронами, %					
Деление Th ²³² нейтронами деле- ния, %					
Деление U ²³⁸ нейтронами (14,7 Мэв), %					
Деление U протонами (170 Мэв), мбарн					
Деление U протонами (660 Мэв), мбарн	0,75 *	1,7 *	2,5 *	4,2 *	6 *
Деление U ²³⁸ ионами Ne ²² , мбарн					
Деление Th ионами Ne ²² , мбарн					
Фотоделение U, E _{γ макс} = = 250 Мэв (Ce ¹⁴³ = 1)					
Спонтанное деление U ²³⁸ , 10 ⁻⁴ расп/сек · г					
Спонтанное деление Cf ²⁵² , %					

* Интерполированные значения.

образования этого изотопа сравнительно высоко (6 мбарн) и при облучении природной смеси изотопов неодима протонами с энергией 220 Мэв [88]. Недавно у Pm¹⁴¹ было обнаружено изомерное состояние с высоким спином [138].

Pm¹⁴² образуется при (p,n)- и (α,3n)-реакциях на Nd¹⁴² и Pr¹⁴¹, в продуктах деления и расщепления ядер под действием быстрых протонов Pm¹⁴² не может быть обнаружен из-за малого периода полураспада.

при различных ядерных реакциях

Pm^{147}	Pm^{148} ($T_{1/2} = 5,4$ дня)	Pm^{148} ($T_{1/2} = 41$ день)	Pm^{149}	Pm^{150}	Pm^{151}	Pm^{152}	Литература
	10,6		7,0 *	2,0	20,0		[88]
11	3	3,3	6	4,2			[90]
	0,15		0,2	0,08			[87]
							[10]
							[143]
2,6				1,3			[475]
					0,5		[411]
0,6							[245]
	$1,53 \pm 0,06$						[285]
			0,945				[44]
2,3							[367]
			5,4	1,1	2,8		[423]
							[454]
9 *		5,6	1,41	12 *	8,3		[125]
		11,3	10,2	11,5	21		[17]
			1,55	1,55	2,9		[16]
	0,078	0,095	0,33	0,059	0,21		[82]
5,2			2,3				[423]
			2,65		2,18		[440]

Изотопы Pm^{143} и Pm^{144} образуются при аналогичных реакциях. Найдены пороги реакций $\text{Pr}^{141}(\alpha, 2n)\text{Pm}^{143}$ (≈ 16 Мэв) и $\text{Pr}^{141}(\alpha, n)\text{Pm}^{144}$ (≈ 10 Мэв) [449]. Они имеют близкие периоды полураспада и энергии γ -излучений, поэтому их трудно идентифицировать в продуктах деления и расщепления. Оба изотопа распадаются только путем захвата орбитальных электронов, хотя для Pm^{144} предполагается наличие α -распада [312].

Из нейтронодефицитных изотопов прометия наибольший интерес представляет изотоп Pm^{145} , свойства которого определяются наличием у ядер легких РЗЭ замкнутой оболочки из 82 нейтронов. Еще в 1948 г. Баллу [228] на основании вычисленной по теории Бора — Уилера относительной устойчивости ядер прометия высказал предположение о том, что изотоп Pm^{145} должен быть α -активным изотопом с большим временем

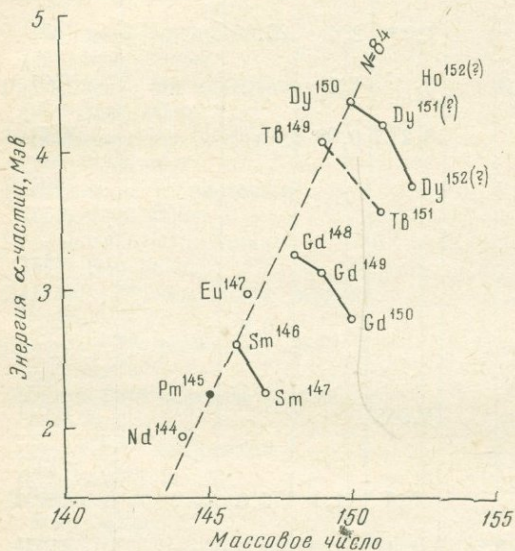


Рис. 46. Зависимость энергии α -распада изотопов редкоземельных элементов от массового числа [178]

жизни (T_α). К этому же выводу пришла позднее Новосельская [121], которая вычислила, что T_α для Pm^{145} должно быть равным 10^7 – 10^9 лет. Однако основание для поисков α -излучения Pm^{145} было получено только в самое последнее время, когда у РЗЭ было обнаружено около 15 α -активных изотопов, как естественных (Nd^{144} с $T_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{15}$ лет и Sm^{147} с $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{11}$ лет), так и полученных при ядерных реакциях с частицами высокой энергии. Из систематики α -распада тяжелых ядер [140] следует, что величины энергии α -частиц (E_α) у изотопов одного элемента растут с уменьшением числа нейтронов и что у ядер вблизи замкнутой оболочки из 126 нейтронов, а именно у ядер с числом нейтронов (N) 128, энергия α -распада достигает максимума. Такого же повышения E_α следует ожидать среди изотопов редкоземельных элементов с замкнутой оболочкой из 82 нейтронов. По аналогии с тяжелыми ядрами максимумы величин E_α , а следовательно и большие скорости распада в этой области следует ожидать у ядер с 84 нейтронами [178, 553].

На рис. 46 изображены кривые зависимости E_α известных в настоящее время α -активных изотопов РЗЭ от их атомного веса [178]. Линия, проведенная через ядра с максимальными значениями E_α , проходит через ядра Nd^{144} , Sm^{146} , Eu^{147} , Gd^{148} , Tb^{149} , Dy^{150} , которые имеют 84 нейтрона. Ход этой линии дает возможность предположить, что Pm^{145} ($N = 84$) должен обладать α -активностью. Путем интерполяции была оценена энергия его α -распада, равная 2,3 Мэв. Период полураспада, вычисленный с учетом деформации ядра, ле-

жит в пределах $10^{-10} \div 10^{12}$ лет. Более точные значения $T_\alpha = 1,7 \cdot 10^{10}$ лет и $E_\alpha = 2,24$ Мэв были определены по систематике, предложенной в работе [540].

Недавно были проведены эксперименты по обнаружению α -излучения у Pm^{145} [447]. 30 мг $\text{Sm}^{144}_2\text{O}_3$ (степень обогащения 94,6%) облучались четыре недели потоком нейтронов $2 \cdot 10^{14}$ нейтр/см²·сек. После облучения фракция самария, содержащая Sm^{145} ($T_{1/2} = 340$ дней), отделялась от соседних РЗЭ на смоле дауэкс-50×8 с размером зерен 400 меш вымыванием 0,25 М раствором α -гидроксизобутирата аммония с рН 4,60 при 75° С. Через 7 месяцев из

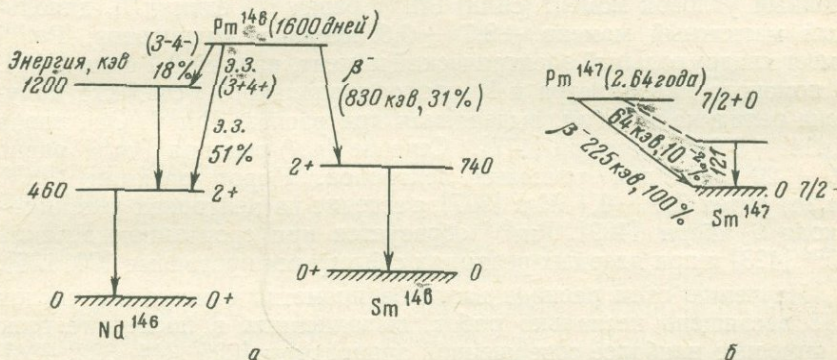


Рис. 47. Схемы распада радиоизотопов Pm^{146} (а) и Pm^{147} (б) [47, 453]

этой фракции таким же путем отделялся дочерний Pm^{145} с активностью 16,5÷121 мкюри. Измеренная энергия α -частиц оказалась точно совпадающей с предсказанной в работе [540] (см. табл. 21). Величина E_α дает значение $T_{1/2} = 6,3 \cdot 10^9$ лет.

Получены данные о двух изотопах с массовым числом 146. Значения спина и четности состояния, равные 3— и 4—, соответствуют изотопу с $T_{1/2} = 700$ дней; основное состояние 0 принадлежит изотопу с $T_{1/2} = 14$ —18 дней. На рис. 47, а изображена схема распада первого изотопа, полученного облучением обогащенного Nd^{146} протонами с энергией $\simeq 30$ Мэв [453]. В работе [489] изучали Pm^{146} ($T_{1/2} = 700$ дней), полученный по реакции $\text{Pm}^{147}(n,2n)$. Найдена величина отношения атомов $\text{Pm}^{146}/\text{Pm}^{147}$, равная $6,9 \cdot 10^{-7}$. Этот же изотоп был обнаружен во фракции прометия, выделенной из продуктов деления U^{235} тепловыми нейтронами [489]. Изотоп Pm^{146} ($T_{1/2} = 14$ —18 дней) обнаружен нами в продуктах ядерных реакций, вызванных частицами высокой энергии (см. табл. 22).

Pm^{147} — единственный изотоп прометия, полученный в больших количествах из продуктов деления U^{235} тепловыми нейтронами. Выход его сравнительно высок и составляет 2,6% [475]. В реакторе мощностью 100 квт ежедневно образуется около 1 мг Pm^{147} [512], а реактор Окриджской Национальной лаборатории произво-

дит приблизительно 650 г Pm^{147} в год [252]. Все физические и химические свойства протетия изучаются с использованием этого изотопа. Удельная активность его достаточно высока — 0,6 кюри/мг. Однако благодаря отсутствию γ -излучения работа с миллиграммовыми количествами Pm^{147} не требует специальной защиты. Pm^{147} имеет очень простую схему распада (рис. 47, б) [357, 453]. Предполагается, что Pm^{147} должен обладать α -распадом [312]. С помощью современной сцинтилляционной техники исследовалась схема уровней ядра Pm^{147} : основное состояние ($7/2^+$), 91 кэв ($5/2^+$); 410 кэв ($3/2^+$); 489 кэв; 531 кэв ($5/2^+$); 686 кэв ($5/2^+$) и 720 кэв [524]. Полный угловой момент (спин) Pm^{147} равен $7/2$ единиц \hbar , дипольный магнитный момент $+2,7 \pm 0,3$ ядерных магнетонов; Pm^{147} имеет квадрупольный электрический момент, равный 0,7 барн [262]. С помощью калориметра и 4π -пропорционального β -счетчика получена величина энергии, выделяемая при распаде Pm^{147} . Она равна $0,414 \pm 0,005$ вт/кюри [477]. Сечение (n, γ)-реакции Pm^{147} равно 60 ± 20 барн для тепловых нейтронов. Порог реакции $\text{Pm}^{147}(n, 2n)$ равен $7,0 \pm 0,1$ Мэв [307], а сечение на нейтронах деления — около 6 мбарн [489]. Pm^{147} образуется при спонтанном делении U^{238} [423] и при ядерных реакциях с быстрыми протонами [90, 125].

Изучению схем распада изотопов протетия с массовым числом 148 посвящено несколько работ, выполненных в последние годы с помощью наиболее совершенной аппаратуры [225, 344, 392, 488]. Основное состояние соответствует периоду полураспада 5,4 дня, возбужденное — $T_{1/2} = 41$ день [47]. Схема распада последнего изотопа очень сложна; она содержит 15 γ -линий [225]. Изотопы получают при облучении Nd_2O_3 , обогащенной Nd^{148} (до 92,9%), протонами с энергией 13,6 Мэв [344] и при ядерных реакциях с быстрыми протонами (см. табл. 22).

Изотопы Pm^{149} , Pm^{150} и Pm^{151} образуются при многих ядерных реакциях (см. табл. 21 и 22). Образование Pm^{151} при облучении Nd^{150} быстрыми протонами объяснено реакцией (p, π^0) [88]. Методом задержанных совпадений со сцинтилляционной техникой получены новые данные о распаде Pm^{149} [290], на основании которых можно предположить существование семи изомерных состояний этого изотопа.

Получены новые данные о γ -спектре Pm^{151} [240, 308]. Общая энергия распада этого изотопа равна 1188 ± 10 кэв [240]. Основной реакцией получения Pm^{151} является облучение в реакторе Nd_2O_3 , обогащенной изотопом Nd^{150} до 95,6% [266]. Для этого изотопа определены следующие характеристики: спин равен $5/2$, ядерный момент $|\mu_1| = 1,8$; квадрупольный момент — 1,9 барн [262]. Детально изучено влияние энергии γ -квантов на выход Pm^{151} при делении U^{238} . Найдено, что при максимальном значении энергии γ -квантов $E_{\gamma \text{ макс}} = 14$ Мэв выход этого изотопа равен $1,1 \pm 0,2\%$, а соотношение $\text{Pm}^{149} : \text{Pm}^{151} = 2,07 \pm 0,08$ [141].

Самые тяжелые изотопы прометия — Pm^{152} , Pm^{153} и Pm^{154} имеют короткие периоды полураспада и изучены еще недостаточно полно. При облучении высоко обогатщенных препаратов Sm^{152} и Sm^{154} нейтронами с энергией 14,8 Мэв были определены сечения реакций, приводящих к образованию изотопов прометия; для реакции $\text{Sm}^{152}(n,p)\text{Pm}^{152}$ сечение (σ) равно $3,7 \pm 0,2$ мбарн, для реакции $\text{Sm}^{154}(n,p)\text{Pm}^{154}$ $\sigma = 13,5 \pm 0,2$ мбарн [566].

Нами [90, 124] во фракции прометия, выделенной из продуктов облучения самария и тория протонами с энергией 660 Мэв, обнаружена активность с $T_{1/2} \cong 14$ час., принадлежащая, по-видимому, Pm^{153} .

Нахождение в природе

Несмотря на то, что прометий не имеет стабильных изотопов, он может быть обнаружен в природе либо в виде долгоживущих изотопов с $T_{1/2} \geq 10^9$ лет, либо как сравнительно короткоживущий дочерний продукт долгоживущих радиоактивных изотопов Nd или Sm.

Еще в 1934 г. Либби [400] наблюдал слабую β^- -активность с энергией 11 кэв в тщательно очищенных образцах Nd с удельной активностью 60—120 *расп/сек·г*. Эта активность была приписана изотопу неодима с $T_{1/2} = 1,46 \cdot 10^{12}$ лет. Позднее Коман [378] на основании диаграммы известных четно-четных β^- -активных ядер предсказал, что изотоп Nd^{150} (с 5,6%-ным содержанием в природной смеси) должен быть долгоживущим β^- -излучателем. В 1952 г. Мучелан и Коман [435] обнаружили в образцах неодима, тщательно очищенного с помощью ионного обмена, α -распад Nd^{150} с удельной активностью 0,003 *расп/сек·г* и $T_{1/2} \geq 2 \cdot 10^{15}$ лет. Дочерний продукт этого изотопа Pm^{150} с $T_{1/2} = 2,7$ часа находится в равновесии с Nd^{150} и поэтому может быть обнаружен в природном неодиме в количестве $8,6 \cdot 10^{-18}$ мг/г Nd. Неудачу поисков этого изотопа [228, 543] можно, по-видимому, объяснить тем, что применяемые методы фракционного разделения РЗЭ как с помощью дробной кристаллизации различных солей, так и с помощью амальгамы натрия [228] занимают очень длительное время, за которое Pm^{150} , отделенный от материнского изотопа, полностью распадается.

Открытие α -активности у Pm^{145} [447] с $T_{1/2} = 6,3 \cdot 10^9$ лет, величина которого сравнима с возрастом вещества земной коры ($4,5 \cdot 10^9$ лет), дает основание для поисков этого изотопа в природе.

Представляется также возможным обнаружить изотоп Pm^{147} в урановых минералах и рудах, в которых он образуется в результате спонтанного деления U^{238} . На основании величины выхода Pm^{147} было рассчитано количество Pm^{147} , находящегося в равновесии с U^{238} [81]; оно равно $6 \cdot 10^{-16}$ мг/г U. Величина $T_{1/2}$ спонтанного деления U^{238} бралась равной $8 \cdot 10^{15}$ лет, а величина выхода Pm^{147} на деление — 3% (с учетом вклада Nd^{147}).

Практическое применение нашел один изотоп прометия — Pm^{147} , получаемый в ядерных реакторах в больших количествах. Его широкое использование обусловлено достаточно большим временем жизни, отсутствием γ -излучения и малым пробегом β -частиц в веществе. Активность прометиевых источников уменьшается различными экранами вдвое при толщине 4 мг/см^2 .

Прометий используется главным образом в люминофорных составах [218, 319, 579]; β -излучение Pm^{147} приводит к интенсивному их свечению и в то же время не вызывает быстрого старения люминофоров, как это имеет место при введении α -активных изотопов. Pm^{147} используется в виде окиси.

Созданы изотопные источники тока с Pm^{147} [232, 306, 318, 442, 490]. Испускаемые Pm^{147} β -лучи попадают на слой фосфора, вызывая в нем световые вспышки; световая энергия затем с помощью фотоэлементов превращается в электрическую. В зависимости от задач изотопные источники тока имеют различные размеры. Широко используются небольшие источники, применяемые в слуховых аппаратах. Несмотря на ничтожные размеры (диаметр около 10 мм, толщина 2—3 мм), такие источники тока обладают мощностью 20 мквт при напряжении $\sim 1 \text{ в}$ и стабильно и безотказно работают несколько лет в очень широком диапазоне температур, давлений и влажности воздуха. Эти источники могут быть использованы и на космических кораблях [69, 443].

Применяются также радиоизотопные ионизаторы на основе Pm^{147} ; они дают ток около 1 мка и обеспечивают полное снятие электростатических зарядов, которые возникают в различных процессах обработки волокон и бумаги. В работе [123] источник Pm^{147} с активностью $2,5 \text{ мкюри/см}^2$ использован в качестве ионизационного детектора при разделении высококипящих веществ.

Прометий находит применение для изучения радиолитического распада кристаллической гликолевой кислоты и изомеризации циклопропана [257] и для осуществления некоторых химических реакций [365]. Источник $\text{Pm}^{147}/\text{Al}$ применяется для определения содержания серы и кобальта в углеводородах, определения железа в смазочных маслах и свинца, цинка и железа в рудах и концентратах [319]. Граммовые количества Pm^{147} используются для радиографического исследования гомогенности уран-графитовых стержней, используемых в ядерных реакторах [241].

Приготовлению источников Pm^{147} уделяется большое внимание [237]. Используется метод фиксации его на поверхности стекла пирекса [257] и электролитический метод нанесения в виде тонкого слоя окиси [123]. Однако последний способ не обеспечивает механической прочности источника. Очень стойкими оказались источники, приготовленные путем внедрения Pm^{147} в слой глазури, нанесенной на поверхность из нержавеющей стали [244].

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМЕТИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Прометий в соответствии с положением в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева относится к цериевой группе РЗЭ. Нейтральные атомы прометия в наиболее устойчивом состоянии обладают следующей электронной конфигурацией сверхструктуры палладия: $4f^5 5s^2 5p^6 6s^2 (H_{3/2})^*$. Для прометия характерно одно устойчивое валентное состояние 3. Из относительного положения прометия в ряду РЗЭ (табл. 23) следует, что ионы с зарядами $4+$ и $2+$ должны быть очень неустойчивыми.

Таблица 23

Электронные конфигурации ионов редкоземельных элементов

I	II	III	IV	V	VI	VII
Ce^{3+} $4f^5 5s^2 5p^6$	Pr^{3+} $4f^6 5s^2 5p^6$	Nd^{3+} $4f^7 5s^2 5p^6$	Pm^{3+} $4f^5 5s^2 5p^6$	Sm^{3+} $4f^5 5s^2 5p^6$	Eu^{3+} $4f^6 5s^2 5p^6$	La^{3+} $5s^2 5p^6$ Gd^{3+} $4f^7 5s^2 5p^6$

В работе [93] была сделана попытка окислить прометий до Pm^{4+} при помощи сильных окислителей (бромата калия, висмута натрия) и восстановить до Pm^{2+} сильными восстановителями (амальгамой натрия, металлическим барием и при электролизе с ртутным катодом). Из данных, приведенных в табл. 24, следует, что в условиях опытов прометий не проявляет заметной способности ни к восстановлению, ни к окислению.

Многочисленные опыты по электролизу с ртутным катодом при плотностях тока более 100 ма показали, что прометий и церий в присутствии Sm^{3+} почти количественно переходят в амальгаму (до 97%) [86, 89, 438]. Результаты этих опытов (см. стр. 172) позволили сделать вывод о том, что переход Pm и Ce в ртутный катод обусловлен его электролитическим восстановлением [86, 89]. Восстановление прометия и церия может проходить через двухвалентное состояние по аналогии с самарием и европием, для которых двухступенчатое восстановление доказывается наличием двух волн на полярограммах, а также некоторыми другими фактами. В ряде работ [53, 338, 355, 484] получены четко выраженные волны восстановления La, Ce, Pr и Nd на ртутном капельном катоде, соответствующие процессу $Me^{3+} + e^- \rightleftharpoons Me^{2+}$.

* В скобках дано обозначение термина.

Поведение ионов Pm^{3+} при действии сильных окислителей и восстановителей [93]

Реагент	Носитель	Количество носителя, мг	Метод выделения	Найдено, %	
				носителя	прометия
Ртутный катод	Sm	17,2	Электролиз цитратного раствора, pH 5,5, $i = 70$ а, $t = 2-3^{\circ}C$, время 2-3 часа	50	1,2
Ва (металлич.)	Ва	90	Соосаждение с $BaCl_2$ (конц. HCl, время 15 мин.)	95	2,5
K_2CrO_7	Ce	2	Соосаждение с $BaSO_4$	100	1,3
		2	Соосаждение $Ce(JO_3)_4$ из 30%-ной HNO_3	87,4	7,64
	Zr	2	Переоосаждение $Ce(JO_3)_4$	86,5	1,3
		2	Соосаждение с $Zr(JO_3)_4$	85	0,8
		2	То же	90	1,3
Ce	10,65	Соосаждение с основным нитрат-броматом церия(IV)	69	1,4	
$NaBiO_3$	Ce	10,65	3-кратная экстракция $H_2[Ce(NO_3)_6]$ эфиром из 7 N HNO_3	98	0,8

Таким образом, переход прометия в ртутный катод может свидетельствовать о наличии у него, так же как и у других элементов, цериевой группы, двухвалентного состояния, проявляемого в определенных условиях. Возможность восстановления до двухвалентного состояния обуславливает выделение этих элементов на ртутном катоде благодаря тому, что двухвалентные катионы РЗЭ (в отличие от трехвалентных) гидролизуются только при высоких pH. Наличие катионов Me^{2+} способствует последующему их восстановлению до металла даже в условиях повышенной концентрации гидроксил-ионов в прикатодном слое.

Выводы этих работ находятся в соответствии с результатами многочисленных работ, выполненных в основном в последние годы, по получению и изучению свойств галогенидов РЗЭ низкой степени окисления [120]. На основании полученных данных были рассчитаны некоторые характеристики дигалогенидов РЗЭ и в том числе для Pm^{2+} (табл. 25). Они позволяют заключить, что наряду с известными галогенидами $NdCl_2$ [300], $SmCl_2$ и $EuCl_2$ могут быть получены устойчивые $PmCl_2$ и $TuCl_2$. При высоких температурах возмож-

Термодинамические характеристики дигалогенидов прометия [120]

Теплота сублимации металла, ккал/з-атом	Радиус, Rm^{2+} , А	Ионизационные потенциалы, эв			$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль						
		$\Sigma I_1 + J_2$	$\Sigma I_1 + J_2 + J_3$	J_3	Образование ди-хлоридов	Образование трихлоридов	Диспропорционирование ди-хлоридов	Образование ди-фторидов	Образование три-фторидов	Диспропорционирование ди-фторидов	60
62	1,27	390	901	510	178	246	-42	268	232	60	

но образование промежуточного соединения между RmF_2 и RmF_3 . Диодид, RmJ_2 , по-видимому, должен быть устойчивым соединением в соответствии с тем, что получены устойчивые диодиды всех элементов цериевой группы.

В 1948 г. Паркер и Ланц выделили первые 6 мг прометия (Rm^{147}) из продуктов деления урана тепловыми нейтронами [455]. В Советском Союзе 2 мг Rm впервые были выделены Лаврухиной и Павлоцкой [93]. Число изученных соединений прометия еще невелико [252]. Действием аммиака на кислые растворы выделен светло-коричневый желатинообразный осадок гидроокиси $Rm(OH)_3$. Произведение растворимости этого осадка имеет величину порядка $1 \cdot 10^{-33}$ [173].

Хлорид прометия $RmCl_3$ получается действием на $Rm(OH)_3$ соляной кислотой. Он образует желтые, хорошо растворимые в воде кристаллы, по виду непохожие на кристаллы $SmCl_3$. Нитрат прометия $Rm(NO_3)_3$ получается нейтрализацией гидроокиси прометия азотной кислотой. Он образует розовые, хорошо растворимые кристаллы, сходные с кристаллами $Nd(NO_3)_3$. Получена окись прометия Rm_2O_3 . Она имеет кубическую структуру типа флюорита (например Sm_2O_3 , Nd_2O_3 имеет гексагональную структуру). Изменение кубической решетки наблюдается только при очень высоких температурах [255].

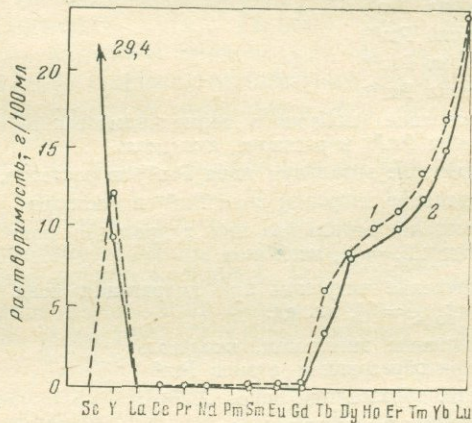


Рис. 48. Растворимость двойных сульфатов редкоземельных элементов, скандия и иттрия в воде при 25° С [557]

1 — соли натрия; 2 — соли калия

Растворимость сульфата $Pm_2(SO_4)_3$, так же как и сульфатов всех РЗЭ цериевой группы, значительно ниже, чем у сульфатов элементов иттриевой группы (рис. 48). На основании рентгеновского и термобариметрического изучения октагидратов сульфатов РЗЭ рас-

Таблица 26

Термодинамические характеристики прометия [74]

Константа	Величина
Кристаллический радиус иона Pm^{3+} , Å	1,06
Энтропия и электронная составляющая энтропии (указана в скобках), эн. ед. газообразного атома Pm	44,40 (3,56)
иона Pm^+	44,11 (3,27)
иона Pm^{2+}	44,40 (3,56)
иона Pm^{3+}	45,21 (4,37)
иона Pm^{4+}	45,42 (4,58)
Изменение изобарного термодинамического потенциала иона Pm^{3+} в растворе, ккал/моль	-168,1
Изменение энтальпии иона Pm^{3+} в растворе, ккал/моль	-170,4
Изменение энтропии иона Pm^{3+} в растворе	-40,7
Изменение энтальпии при гидратации иона Pm^{3+} (при $Hn^+_{воды} = 0$), ккал/моль	-1154
Изменение энтропии при гидратации иона Pm^{3+} (при $Sn^+_{воды} = 0$), эн. ед.	-85,9
Изменение энтальпии, ккал/моль при образовании атомов Pm^0	70 [119]
при образовании ионов Pm^{3+}	984
Потенциал ионизации, эв	
иона Pm^+	5,9
иона Pm^{2+}	11,4
иона Pm^{3+}	22,0
Суммарная величина потенциала ионизации $\sum_1^3 J_{выч}$, эв	39,64
Нормальный окислительно-восстановительный потенциал $Pm_{ТВ}/Pm^{3+}_{воды}$, в	2,43
	2,42 [101]
Эффективный заряд иона Pm^{3+} , e	3,92 [75]
Радиус диэлектрического насыщения Pm^{3+} , Å	3,96
Изменение энтропии молекул воды в области ближней гидратации иона Pm^{3+} , эн. ед.	-22,3
в области дальней гидратации иона Pm^{3+} , эн. ед.	-44,8
Молярная магнитная восприимчивость иона Pm^{3+} , единицы CGSM	$3,4 \cdot 10^{-3}$ [578]

считаны значения параметров и объема элементарной ячейки $\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [56]. Они равны: $a = 18,390 \text{ \AA}$, $b = 6,79 \text{ \AA}$, $c = 13,620 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ 29'$ и $V = 1660 \text{ \AA}^3$. Плотность этих кристаллов составляет $2,86 \text{ г/см}^3$.

Выделен также кристаллический десятиводный оксалат $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Оксалат прометия имеет минимальную растворимость при 25°C в воде и в растворах 1 M HCl , HNO_3 и H_2SO_4 по сравнению с оксалатами других РЗЭ [557]. Например, растворимость оксалата прометия в воде равна $\sim 0,5 \text{ мг/л}$, оксалата лантана — $\sim 1,5 \text{ мг/л}$, оксалата лютеция — 4 мг/л .

Только в 1963 г. удалось получить металлический прометий путем восстановления PmF_3 в вакууме металлическим литием [562]. Фторид прометия (прометий выделяли из смеси $\sim 60 \text{ мг Pm}^{147}$, $\sim 50 \text{ мг Sm}$, 40 мг Nd и 7 мг Am^{241}) высушивали над P_2O_5 и полученную пастилу помещали в прибор, состоящий из нескольких танталовых тиглей; во внутренний тигель помещали PmF_3 , во внешний — 10-кратный избыток металлического лития. Прибор закрывали танталовой пробкой, создавали вакуум и производили постепенное нагревание до $750, 800, 980$ и 1090°C . После охлаждения извлекали металлический прометий. Температура плавления его оценена $\sim 1080 \pm 10^\circ \text{C}$.

Некоторые термодинамические характеристики прометия приведены в табл. 26.

Дуговой и искровой эмиссионные спектры прометия изучены в работах [311, 421, 551]; определены длины волн и интенсивности более чем 2300 линий в области от 2300 до 6900 \AA . Наиболее интенсивные линии имеют следующие длины волн (в \AA) (интенсивности указаны в скобках): 3998,96 (100); 3957,74 (100); 3919,09 (100); 3910,26 (100) и 3892,16 (100).

Длины волн рентгеновского излучения прометия имеют следующие значения (\AA): для K -излучения — $K_{\alpha_2} = 323,68$; $K_{\alpha_1} = 319,02$; $K_{\beta_1} = 282,00$ и $K_{\beta_2} = 275,03$ [268]; для L -излучения — $L_{\alpha_2} = 2287,9 \pm 0,4$; $L_{\alpha_1} = 2277,5 \pm 0,3$; $L_{\beta_1} = 2075,4 \pm 0,4$; $L_{\beta_2} = 2037,9 \pm 0,4$; $L_{\beta_3} = 1951,8 \pm 0,6$ и $L_{\gamma_1} = 1795,2 \pm 0,9$ [457]. На интерферометре Fabry — Perot исследована сверхтонкая структура Pm^{147} [487]. Получено 800 линий с высокой степенью разрешения.

Измерен спектр светопоглощения PmCl_3 в водном растворе в видимой области [422, 455]. Наиболее интенсивные линии появляются при длинах волн: 494,5; 548,5; 568,0; 685,5 и 735,5 мкм . Полоса 548,5 мкм свободна от влияния неодима и самария и имеет величину коэффициента молярного погашения 3,69.

Получены данные о люминесцентных свойствах прометия (см. обзор [7]). В работе [333] измерен спектр поглощения Pm^{3+} в $0,023 \text{ M}$ растворе DCl (98% D_2O) в области длин волн $3000 \div 8300 \text{ \AA}$ (рис. 49). Изучен спектр люминесценции кристаллического PmCl_3 в смеси 1 г LaCl_3 и 20 мг PmCl_3 , а также в смеси 1 г LaCl_3

и 2 мг PmCl_3 [283]. Высокая радиоактивность Pm^{147} вызывает само-свечение PmCl_3 . Под действием УФ-излучения флуоресценция возрастает в зависимости от интенсивности возбуждающего света. В спектре флуоресценции PmCl_3 наблюдаются группы линий с дли-ной волны (в Å): 4610, 4980, 5410, 5900, 6600, 7420 и 8300. В чрезвычайно труд-ном эксперименте измерена величина магнитной вос-приимчивости $(\text{Pm}^{147})_2\text{O}_3$ [495]. Величина χ_M (298°K) равна $278 \cdot 10^{-6} \text{ эрг} \cdot \text{гаусс}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$.

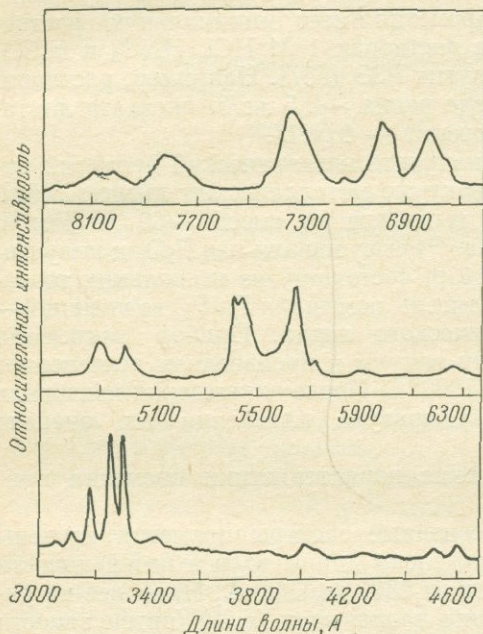


Рис. 49. Спектр люминесценции прометия в 0,023 M растворе DCl (98% D_2O) [333]

с органическими одно-, двух-, трех- и четырехосновными кис-лотами алифатического и ароматического рядов, аминокислотами, сульфокислотами и др. позволяют охарактеризовать эти элементы как комплексообразователи, осуществляющие свою координацион-ную связь с аддендами преимущественно через атомы кислорода и реже через атомы третичного азота [157]. РЗЭ в трехвалентном состоянии во всех известных комплексных соединениях имеют ко-ординационное число, равное шести. Комплексообразующая спо-собность РЗЭ увеличивается в ряду $\text{La} - \text{Lu}$ в соответствии с умень-шением радиусов элементов. Это видно на примере значений кон-стант нестойкости комплексов РЗЭ с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) (рис. 50) [564].

Прочность большинства комплексных соединений возрастает с увеличением рН среды, а также с увеличением основности карбо-новых кислот и при введении в них оксигрупп [160—163]. Соли од-ноосновных кислот, например уксусной кислоты, образуют с РЗЭ

Комплексные соединения прометия

Прометий, как и все редкоземельные элементы, образует комплексные со-единения с солями неорганических и органических кислот. Впервые комплекс-ные соединения РЗЭ были открыты и изучены Рябчи-ковым и Терентьевой на примере соединений с окси-карбок-си- и аминопроиз-водными [160—163]. Ком-плексные соединения РЗЭ

прочные комплексные соединения типа $M_3[Me(CH_2COO)_6]$, где M — катион щелочного металла, Me — катион трехвалентного редкоземельного элемента. Величина первой константы устойчивости (β_1) для прометия, равная ~ 100 [234], значительно выше, чем для других РЗЭ, за исключением неодима. Для соединения прометия с гликолевой кислотой (оксиуксусной кислотой) значение β_1 значительно меньше (~ 40); кроме того, наблюдается резкое увеличение β_1 с ростом порядкового номера элемента для легких РЗЭ. Значения K_n для соединений прометия с производными гликолевой кислоты уменьшаются в следующем порядке:

метилэтилгликолят $>$ метилпропилгликолят $>$ изобутилметилгликолят $>$ дипропилгликолят $>$ изопропилметилгликолят $>$ диэтилгликолят [550]. Соли двухосновных кислот — щавелевой, винной, янтарной, глутаровой и др. дают соединения типа $M_3[MeX_2]$, где X — анион кислоты.

Определены константы устойчивости β_1 комплексных соединений прометия с щавелевой и винной кислотами [174]. Они характеризуются величинами: $\log \beta_2 = 3,9$ и $\log \beta_3 = 6,8$ для винной и $\log \beta_2 = 8,3$ и $\log \beta_3 = 11,8$ для щавелевой кислот. Лимонная кислота образует весьма устойчивые комплексные соединения с РЗЭ в щелочных и слабокислых растворах. Показано [168, 176, 246, 510], что в растворах с pH 2,0—5,0 образуются комплексы состава: $[MeCit_2]^{3-}$, $[HMeCit_2]^{2-}$, $[H_2MeCit_2]^{-}$ и $[H_3MeCit_2]^0$, а при pH выше 9,5 обнаружен комплекс: $[MeCit_3]^{6-}$. Электромиграционным методом [176] определены константы комплексообразования прометия и соседних с ним РЗЭ с лимонной кислотой, приведенные в табл. 27.

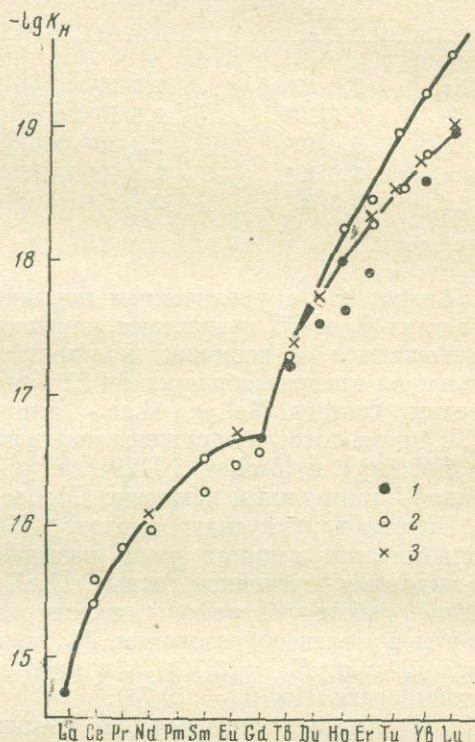


Рис. 50. Константы нестойкости K_n комплексов редкоземельных элементов с ЭДТА [564]
1 — потенциометрические данные; 2 — полярографические данные (на фоне KNO_3); 3 — полярографические данные (на фоне KCl)

образует весьма устойчивые комплексные соединения с РЗЭ в щелочных и слабокислых растворах. Показано [168, 176, 246, 510], что в растворах с pH 2,0—5,0 образуются комплексы состава: $[MeCit_2]^{3-}$, $[HMeCit_2]^{2-}$, $[H_2MeCit_2]^{-}$ и $[H_3MeCit_2]^0$, а при pH выше 9,5 обнаружен комплекс: $[MeCit_3]^{6-}$. Электромиграционным методом [176] определены константы комплексообразования прометия и соседних с ним РЗЭ с лимонной кислотой, приведенные в табл. 27.

Константы комплексообразования La, Ce, Nd, Pm и Eu с лимонной кислотой [176]

Элемент	$\beta_2 = \frac{[\text{MeCit}_2^{3-}]}{[\text{Me}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]^2}$	$\beta' = \frac{[\text{H}_3\text{MeCit}_2]}{[\text{H}_2\text{MeCit}_2^-][\text{H}^+]}$	$\beta'' = \frac{[\text{H}_2\text{MeCit}_2^-]}{[\text{HMeCit}_2^{2-}][\text{H}^+]}$	$\beta''' = \frac{[\text{HMeCit}_2^{2-}]}{[\text{MeCit}_2^{3-}][\text{H}^+]}$
La	$2,8 \cdot 10^9$	$9,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$
Ce	$4,5 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
Nd	$5,0 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
Pm	$5,6 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
Eu	$6,3 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$

Видно, что с увеличением порядкового номера РЗЭ значения констант β_2 и β' возрастают, значения константы β''' несколько уменьшаются, а величины константы β'' остаются постоянными. Молочная кислота образует с РЗЭ (индикаторные количества) комплексы состава MeLac_3 (Lac — анион молочной кислоты) [129, 175]; кроме того, обнаружены положительно заряженные комплексы $[\text{MeLac}_2]^+$ и $[\text{MeLac}]^{2+}$ [129], а при высоких концентрациях лиганда — и анионный комплекс $[\text{MeLac}_4]^-$ [356].

Нитрилтриуксусная кислота, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ — трехосновная аминокислота жирного ряда, называемая трилоном А, образует, по-видимому, комплексы состава $[\text{MeX}]^0$ [510] и MeX_2^{3-} [66]. В последней работе электрофоретическим методом были определены константы комплексообразования K_2 прометия с нитрилтриуксусной кислотой ($\log K_2 = 8,70$), а в работе [174] приведена константа устойчивости ($\log \beta_2 = 19,74$).

РЗЭ образуют чрезвычайно устойчивые комплексные соединения состава $\text{M}[\text{MeX}]$ с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Константы нестойкости комплексных соединений прометия и других РЗЭ с ЭДТА определялись в работах [176, 199, 201, 564]. Данные работы [201] приведены ниже:

pH	$-\log K_{\text{H}}$	pH	$-\log K_{\text{H}}$
1,86	19,43	2,32	18,97
2,02	19,43	2,38	18,94
2,41	19,42	2,44	19,02
2,25	19,08		

Определение коэффициента распределения K_d прометия между нитратными растворами ЭДТА с pH 1,8—2,1 и 5,3—9,0 и анионитом дауэкс-1×4 показало, что во всех указанных областях pH заряд комплексного иона прометия равен 1— [254]. С применением ка-

тионита левашит-100 S определена константа устойчивости комплекса PmX^- , равная при $25^\circ C$ величине $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$.

В работе [174] приводится значение $\log \beta_1 = 16,97$. Комплексы РЗЭ с ЭДТА значительно более прочные, чем их комплексные соединения с лимонной кислотой; кроме того, для них более сильно выражены различия в константах устойчивости для разных РЗЭ (см. рис. 50).

Изучена устойчивость комплекса прометия с 1-2-диаминдиглоксантетрауксусной кислотой; для него $\log \beta_1 = 18,17$ [174]. Прометий образует более прочные комплексные β -меркаптопропионаты ($K_1 \sim 45$), этилтиогликолаты ($K_1 \sim 120$) и α -меркаптопропионаты ($K_1 \sim 60$), чем РЗЭ с порядковым номером < 61 и элементы иттриевой группы [235].

Изучены комплексные соединения РЗЭ с серной [68], сернистой [558] и азотной кислотами [76]. В последней работе показано, что в зависимости от концентраций HNO_3 и РЗЭ, а также порядковых номеров образуются катионные, электронейтральные и анионные комплексы. В работе [280] определена константа устойчивости комплекса $[PmNO_3]^{2+}$, равная $2,48 \pm 0,29$ при ионной силе 1,00. Соответствующие величины для других РЗЭ существенно ниже, например для комплекса $[CeNO_3]^{2+}$ она равна $1,63 \pm 0,10$, для $[EuNO_3]^{2+}$ равна $2,04 \pm 0,05$.

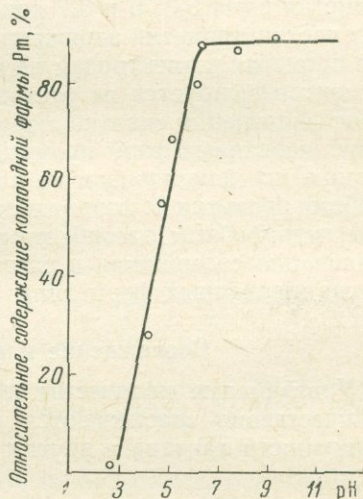


Рис. 51. Влияние pH раствора на образование коллоидных форм прометия [173]

Состояние микроколичеств прометия в водных растворах

Состояние микроколичеств прометия в водных растворах при различных pH было изучено [173] методами ультрафильтрации и центрифугирования. Ультрафильтрация производилась через целлофановые фильтры в специальном приборе из плексигласа под давлением 10—12 атм. Пробы для анализа брали после установления адсорбционного равновесия. Ультрафильтрация через целлофан позволяет отделить частицы размером до 1 мкм. Центрифугирование производили на центрифуге со скоростью 2500—2700 об/мин. При такой скорости за 1 час можно отделить частицы величиной порядка 30—40 мкм. Таким образом, комбинация методов ультрафильтрации и центрифугирования позволяет произвести определение количества частиц разной степени дисперс-

ности. На рис. 51 представлены данные по ультрафильтрации прометия через целлофан. Подъем на кривой происходит до рН 6, при больших рН более 80% Рm задерживается на фильтре.

Полученные данные показывают, что прометий в водных растворах при $\text{pH} \leq 3$ находится в ионном состоянии. С увеличением рН в растворе происходит постепенное накопление продуктов гидролиза в виде многозарядных агрегатов. После достижения максимума начинается, по-видимому, агрегация гидролизованых форм, которые в области высоких рН становятся нейтральными или приобретают отрицательный заряд. Опыты по электрофорезу растворов прометия с рН 5,3; 6 и 6,7 показали, что основная масса многоядерных частиц прометия заряжена положительно. При рН 9 перемещение прометия к электродам не наблюдалось. При рН 5—8 прометий не центрифугируется из раствора. Это указывает на то, что отсутствие фильтрации связано с образованием собственной твердой фазы гидролизованых форм прометия в виде коллоидных частиц. Образование псевдоколлоидов не играет большой роли. Данные по адсорбции прометия на фторопласте-4, который является неионообменным гидрофобным адсорбентом, по-видимому, являются следствием увеличения содержания в растворе при высоких значениях рН недиссоциированных форм типа $[\text{Pm}(\text{OX})_3(\text{NO}_3)_{3-x}]^0$ [170].

Соосаждение и адсорбция прометия

Ультрамалые количества прометия, как и следовало ожидать, количественно соосаждаются с осадками оксалатов, фторидов и гидроокисей лантана и других металлов (табл. 28). При осаждении

Таблица 28

Соосаждение Pm^{147} с различными осадками

Состав осадка	Количество носителя, мг/мл *	Среда	Соосаждение Рm, %	Литература
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	1,0	0,3 N HCl	99,0	[81]
CaC_2O_4	0,075 **	0,05—0,2 M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (рН 3—5)	80÷100	[20]
LaF_3	1,0	5,4 M HF	98,9	[81]
CeF_3	1,0	5,4 M HF	98,7	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,0	NH_4OH	98,0	
$\text{La}(\text{OH})_3$	1,0	NH_4OH	98,5	
Bi_2S_3	1,0	0,3 N HCl	0	
CuS	1,0	0,3 N HCl	0	
$\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$	0,2	30%-ный р-р HNO_3 + + KJO_3 (нагревание)	0,8	

* В расчете на элемент.

** 2-экв./л.

кристаллических осадков оксалатов и фторидов РЗЭ происходит образование истинных смешанных кристаллов [483]. Соосаждение прометия с гидроокисями лантана, железа и других металлов происходит за счет образования смешанных полиядерных частиц микро- и макрокомпонента и последующей их коагуляции [80]. Нельзя, безусловно, исключить возможность изоморфизма и изодиморфизма при образовании осадков гидроокисей прометия и соседних РЗЭ благодаря близости радиусов их катионов. Прометий не соосаждается с осадками сульфидов различных металлов и с иодатом циркония в сильноокислом растворе.

Детально изучено соосаждение Pm^{147} с иодатом четырехвалентного церия при различных рН [196]. При уменьшении концентрации HNO_3 в растворе степень соосаждения растет (рис.52), что объясняется изменением состава осадка иодата церия (IV), обусловленное различной степенью гидратации иона Ce^{4+} . Предполагается, что в слабых кислых растворах (рН 2,5) соосаждение Pm^{147} с осадком $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{JO}_3$ происходит вследствие вторичной обменной адсорбции. Об этом может свидетельствовать близость степени адсорбции при добавлении прометия в раствор до образования осадка ($61,2 \pm 5,1\%$) и после его образования ($62,0 \pm 1,4\%$). В сильноокислых растворах происходит адсорбция Pm^{147} в процессе формирования осадка $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В этом случае степень соосаждения равна $25,2 \pm 4\%$, когда радионуклид вносился в раствор до образования осадка, и $5,4 \pm 1\%$ при внесении Pm^{147} после образования осадка.

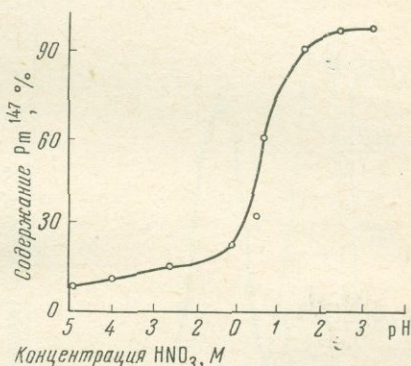


Рис. 52. Соосаждение Pm^{147} с иодатом церия из растворов HNO_3 [196]

Прометий полностью выделяется с иодатом церия (IV) при осаждении избытком KJO_3 и длительном нагревании раствора, содержащего $\leq 1 \text{ M}$ HNO_3 . Показано, что при большом избытке KJO_3 ионы Al^{3+} почти не влияют на величину соосаждения прометия.

Одной из характерных особенностей поведения ультрамалых количеств радиоэлементов в растворах является высокая склонность к адсорбции на различных поверхностях и, в частности, на стекле, что может привести к потере радиоэлементов в процессе анализа. Старик и Ламберт [173] детально изучили адсорбцию Pm^{147} при концентрации порядка 10^{-10} M из водных растворов на дисках из кварцевого стекла (диаметром 32 мм и толщиной 1 мм). Как

видно из рис. 53, с увеличением рН раствора адсорбция протетия на кварце возрастает до значения рН, равного 6,2, после чего она опять уменьшается. Наблюдается, кроме того, полная аналогия в поведении Pm^{147} и La^{140} [171].

В работах [170, 236, 348—350] изучена также адсорбция протетия из азотнокислых растворов на фторопласте-4, поливинилхлориде, нержавеющей стали и платине (рис. 54 и 55). Степень адсорбции зависит от рН раствора и в значительной степени уменьшается в ряду: поливинилхлорид > нержавеющая сталь > серебро > платина.

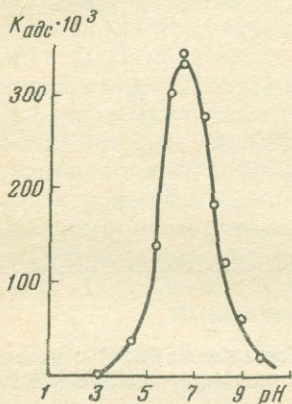


Рис. 53. Адсорбция Pm^{147} на кварцевом стекле в зависимости от рН раствора [173]

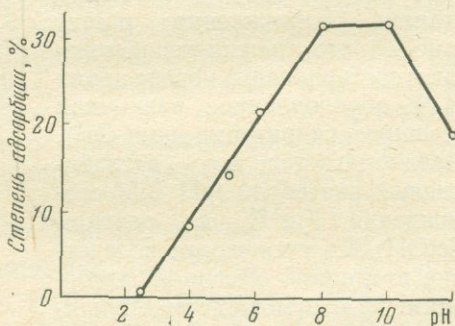


Рис. 54. Адсорбция Pm^{147} на фторопласте-4 из 0,1 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [170]

$$K_{\text{адс}} = \frac{\text{активность на стекле}}{\text{поверхность стекла} \times \text{активность в 1 мг раствора}}$$

Адсорбция Pm^{147} на стенках лабораторной посуды изучена в работе [441]. Максимум адсорбции наблюдается при рН 6—7. Соответствие значений рН максимальной адсорбции Pm^{147} с максимумом ультрафильтрации (см. рис. 52, стр. 129) указывает, что адсорбционный процесс обусловлен образованием в растворах коллоидных и полиядерных частиц, хотя реакции обмена также не исключаются. Катионы РЗЭ обладают высокой сорбционной способностью на осадках гидроокисей и окисей различных металлов. Степень сорбции на осадках $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 [40] составляет 100% и не изменяется в области рН от ~1 до ~9. Основным сорбционным процессом в этом случае является, по-видимому, ионный обмен в первичном слое осадка с потенциалообразующими ионами.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕТИЯ

Для количественного определения прометия применяют различные методы: спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и радиометрический.

Спектральный метод

При определении прометия используют наиболее интенсивные линии его эмиссионного спектра (3998,96; 3957,74; 3919,09; 3910,26 и 3892,16 Å). Чувствительность определения составляет около 1 мкг [421]. Сконструирована и построена специальная камера, предназначенная для измерения спектра возбуждения прометия искрой [446]. В качестве стандарта может быть использован препарат Pm^{147} высокой чистоты, выделенный из продуктов деления урана методом ионообменной хроматографии [480].

Были сделаны попытки спектрофотометрического определения прометия [527]. Однако спектр поглощения оказался очень сложным и трудно выделить линии, характерные только для прометия. Измерен спектр поглощения Pm^{3+} в расплаве $LiNO_3 + KNO_3$ в точке эвтектики при 150°C в области длин волн 0,35—2,6 мк и в разбавленной DCl при 25°C для длин волн 0,35—1,8 мк. Обнаружены очень интенсивные переходы Pm^{3+} в видимой области в расплаве нитратов, что позволяет определять этот элемент в сложных смесях [272].

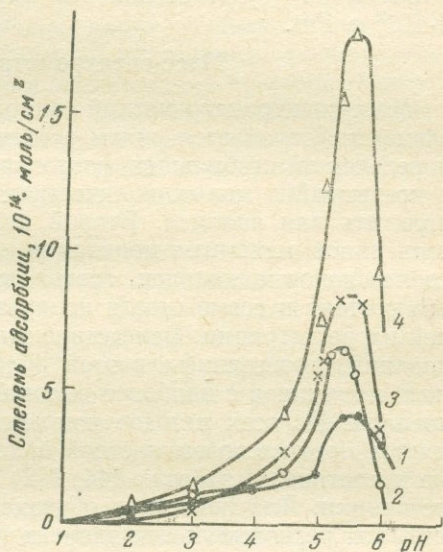


Рис. 55. Адсорбция Pm^{147} на платине (1), серебре (2), нержавеющей стали (3) и поливинилхлориде (4) из азотнокислых растворов [236]

Полярографический метод

В работе [509] показана возможность полярографического определения прометия. Опыты проводили в полярографической ячейке объемом $\sim 10^{-2}$ мл. Расстояние между каплей ртути и донной ртутью составляло 2 мм. Концентрация сульфата прометия изменялась от $2 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М. В качестве электролитов применяли $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор KCl и $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор иодида тетрабутил-

аммония. В последнем растворе потенциал полуволны при 25 °С составляет $-1,52 \pm 0,015$ в относительно стандартного водородного электрода (для Nd соответствующая величина равна 1,58 в). В растворе KCl потенциал полуволны имеет более отрицательную величину (на ~ 90 мв). Это различие, по-видимому, можно объяснить образованием комплексных соединений с хлорид-ионом, тем более, что розовая окраска раствора $Pm_2(SO_4)_3$ исчезает при насыщении раствора хлористым калием. В растворе иодида тетрабутил-аммония высота волны пропорциональна концентрации прометия в растворе. Чувствительность определения прометия составляет $3 \cdot 10^{-8}$ г Pm.

Масс-спектрометрический метод

Масс-спектрометрический метод определения радиоактивных элементов отличается рядом особенностей по сравнению с методом определения стабильных изотопов. Первая из них заключается в чрезвычайно малых количествах вещества, которым можно располагать для анализа. Второй является необходимость использовать такой механизм ионизации, который давал бы простейший спектр ионов и, наконец, третья особенность анализа радиоэлементов состоит в возможности использования радиоизлучения для целей их регистрации. Вследствие этого основной задачей всех исследований, проведенных в этой области, являлась разработка ионных источников с наиболее высокой эффективностью и лучшей светосилой. Из всех методов ионообразования наиболее удобным является процесс поверхностной ионизации на раскаленных вольфраме и платине. В работах [44, 152, 153] использовались двухнитратные источники. Для нанесения образца на катод источника растворяют нитраты редкоземельных элементов в воде, с помощью микропипетки наносят определенный объем (с точностью до 0,001 мл) в центр катода, края которого предварительно покрывают гидрофобным лаком. Раствор высушивают под инфракрасной лампой. При радиометрическом методе регистрации производят собирание ионов на поверхность фольги или пластинки, которую затем измеряют на торцевом счетчике, снабженном устройством с узкой щелью. Чувствительность ($M_{\text{мин}}$) этого способа оценивается из уравнения

$$M_{\text{мин}}(g) = \frac{A \cdot N_{\text{мин}}}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \lambda \cdot F \cdot \eta}$$

где $N_{\text{мин}}$ — минимальная абсолютная активность линии, расп/сек (в предельном случае $N_{\text{мин}}$ в 2 раза больше фона счетчика); A — массовое число радиоизотопа; λ — константа радиоактивного распада; η — эффективность ионизации; F — полная светосила прибора. Для прибора МС-1 необходимо иметь активность около 0,1 мкюри при удельной активности 1 мкюри/мл [152].

Были исследованы чистые фракции Pm, выделенные хроматографическим способом из продуктов деления U^{235} [153]. В спектре

Pm обнаружена одна единственная линия (с точностью 0,001%). Произведен также анализ смеси изотопов PЗЭ [44]. Основная трудность заключалась в расшифровке сложного пика с массовым числом 147 ($Pm^{147} + Sm^{147}$). Прометий был отделен от самария на основе разности в температурах возгонки этих элементов. Предлагается также золотой электронный счетчик для определения Pm [547]. Показано, что он характеризуется более низкой температурой испарения вещества и высокой эффективностью ионизации.

Радиометрический метод

Определение прометия наиболее часто осуществляется радиометрическим методом. Вклад примесей посторонних радиоизотопов в измеряемую интенсивность счета оценивается с большой точностью путем измерения их γ -излучения на сцинтилляционном γ -спектрометре с многоканальным анализатором импульсов (см., например [92, стр. 143]). Pm^{147} не испускает γ -лучей. Точное определение абсолютной активности Pm^{147} осуществляется несколькими способами.

Измерение на торцовых счетчиках. Этот метод имеет наиболее широкое применение для определения содержания относительно больших количеств прометия (10^{-9} г). Ввиду высокой стабильности работы торцовых счетчиков, измерение большого числа образцов не вызывает особых трудностей. Для счета β -частиц Pm^{147} с энергией 0,22 Мэв используются торцовые счетчики с тонким слюдяным окошечком, например счетчики типа СБТ-7 (с толщиной слюды 3 мг/см²), Т-6-БФЛ (2,5 мг/см²) и Т-50-БФЛ (1,5 мг/см²) [92]. Следует также иметь в виду, что получение воспроизводимых результатов зависит от толщины образца, его плотности и от равномерности распределения вещества на подложке. Поэтому для получения точных результатов определения содержания прометия, особенно при низких уровнях активности, необходимо прежде всего обеспечить равномерное распределение вещества по подложке слоем равной толщины и равной удельной активности, а также пользоваться надежным методом определения поправки на самопоглощение. Обычно образцы для торцовых счетчиков получают путем выпаривания аликвотной части исследуемого раствора, нанесенной на подложку (стекло, калька, слюда, алюминий, нержавеющая сталь и т. д.). Во избежание растекания капли поверхность подложки предварительно смачивают раствором инсулина. Затем каплю выпаривают досуха под инфракрасной лампой. Рекомендуется [105] для наиболее равномерного нанесения раствора Pm^{147} с сравнительно высоким содержанием солей наносить его на кружочки хроматографической бумаги определенного диаметра, подобранные заранее по весу таким образом, чтобы плотность их не отличалась более чем на 2—3%. Показано, что равномерность распределения по толщине начинает нарушаться, если количество соли составляет

более 25 мг/см^2 . При измерении активности осадка взбалтывают его со спиртом или другим органическим легко летучим растворителем, взвесь с помощью капилляра переносят на бумажный фильтр, помещенный в плексигласовую воронку для фильтрования с отвинчивающимся дном [92]. После фильтрования под вакуумом фильтр с осадком высушивают и приклеивают к подложке. При хранении осадок сверху покрывают очень тонким слоем лака или амилацетатной пленкой.

Поправка на самопоглощение излучения $R_{\text{м}}^{147}$ в образце сравнительно велика. Так, при измерении образца диаметром 16 мм, расположенного от окошка на расстоянии 10 мм, на счетчике СБТ-7 с диаметром окошка 20 мм активность образца уменьшается почти на 50% при увеличении толщины слоя от 7,92 до 14,70 мг/см^2 [105]. При измерении на торцовых счетчиках поправка на самопоглощение может быть определена по приближенной формуле [92]:

$$N_0 = N \frac{5x/R_0}{1 - e^{-5x/R}}$$

где N_0 и N — истинная и измеренная активности (имп/мин), соответственно; R — максимальный пробег β -частиц в веществе, г/см^2 ; x — слой вещества, г/см^2 .

При определении $R_{\text{м}}^{147}$ можно воспользоваться поправкой в виде:

$$K = 1 + ax,$$

где коэффициент a близок по величине к массовому коэффициенту поглощения μ [105].

Поправка на обратное рассеяние от подложки для β -излучения $R_{\text{м}}^{147}$, нанесенного на тонкую подложку из вещества с порядковым номером ≤ 13 (Al), не выше 10% [92]. Для уменьшения рассеяния излучения от стенок счетного устройства источник обычно помещают на максимально близкое расстояние к окошку счетчика и облицовывают стенки защитного устройства плексигласом, алюминием и др. [92].

Измерение на 4 π -счетчиках. Измерение активности в 4 π -геометрии является наиболее чувствительным и точным методом. Например, при использовании обычных пропорциональных проточных 4 π -счетчиков с 80%-ной геометрией и фоном 5 имп/мин чувствительность определения $R_{\text{м}}$ составляет $(1 \div 4) \cdot 10^{-11} \text{ г}$, а при использовании полупроводниковых детекторов, которые обладают 100%-ной эффективностью к β -частицам с энергией $\leq 1 \text{ Мэв}$ и очень низким фоном (≤ 1 имп/мин.), ее можно увеличить еще на порядок. Однако при счете в геометрии 4 π излучение не только рассеивается подложкой, но и поглощается в ней. В работе [215] описан метод экспериментального определения поправки на поглощение β -излучения в веществе подложки. Производят два измерения: одно для препарата, нанесенного на подложку, другое для препарата, покры-

того также и сверху той же подложкой. В случае тонких пленок абсолютная активность N_0 выражается формулой:

$$N_0 = 2N_{1,2} - N_{1,2}^2,$$

где $N_{1,2}$ и $N_{1,2}^2$ — активности при первом и втором измерениях соответственно.

Экспериментальная проверка показала, что таким путем можно определить абсолютные активности препаратов с точностью $\pm 1,5\%$ даже для β -частиц низкой энергии в случае использования подложек толщиной до нескольких миллиграммов на 1 см^2 . Предложен способ уменьшения эффекта самопоглощения в образце путем введения мельчайших зерен тефлона в раствор β -излучателей с низкой энергией [340]. При измерении на 4π -счетчике самопоглощение Pm^{147} уменьшается при введении 5 мкг тефлона с 17 до 2,4% в присутствии $< 1 \text{ мкг}$ носителя и с 54 до 4,3% — в присутствии 10 мкг носителя. Метод определения Pm^{147} в окружающей среде с использованием 4π -проточного счетчика описан в работе [544].

Применение жидких сцинтилляторов для счета β -частиц Pm^{147} предложено в работах [304, 402]. Растворы, содержащие $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$ $\text{Pm}^{147}/\text{мл}$ в фосфорной смеси (сцинтиллятор + этанол), устойчивы больше месяца [304]. В качестве сцинтиллятора использован раствор 3 г дифенилоксазола и 3 г бис-фенилоксазолилбензола в 1 л толуола. Для количественного определения Pm^{147} наиболее эффективен диметил-бис-фенилоксазолилбензол в качестве второго компонента в сцинтиллирующей смеси. Ниже приведены данные по определению Pm^{147} различными методами [402]:

	Масс-спектрометрическое определение	Жидкий сцинтилляционный счетчик	4π -пропорциональный счетчик
Активность, имп/мин	$2,5 \cdot 10^4$	$2,55 \cdot 10^4$	$2,45 \cdot 10^4$

Они показывают согласие между масс-спектрометрическим методом и измерением с помощью жидкого сцинтилляционного счетчика. Результаты, полученные на 4π -пропорциональном счетчике, занижены на 5%, вероятно, вследствие погрешности определения поправки на самопоглощение. При измерениях методом жидких сцинтилляторов эффекты самопоглощения и рассеяния отсутствуют. Кроме того, счетные устройства и фосфорные смеси имеют минимально низкий фон, что позволяет измерять очень малое количество Pm^{147} с 100%-ной эффективностью. Счетные приборы с жидкими сцинтилляторами очень стабильны в работе в отличие от 4π -пропорциональных счетчиков и поэтому пригодны для массовых анализов.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ПРОМЕТИЯ ОТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ

Основной проблемой аналитической химии прометия является разработка наиболее эффективных способов его отделения от сосед-

них редкоземельных элементов и иттрия, вместе с которыми прометий всегда выделяется из природных объектов и облученных материалов. Сложность этой проблемы в основном обусловлена большими различиями в концентрациях прометия и других РЗЭ как в природных объектах, так и во многих продуктах ядерных реакций. В связи с важностью этой проблемы методы отделения прометия от РЗЭ и иттрия рассмотрены отдельно.

Экстракционное отделение прометия

Изучение экстракционных свойств трехвалентных РЗЭ привело к выводу, что эти элементы слабо экстрагируются спиртами [223, 530, 545, 546], простыми и сложными эфирами, кетонами [315] и аминами из различных сред [334]. Детально изучена экстракционная способность три-*n*-октиламина по отношению к осколочным РЗЭ [34, 36, 209]. Коэффициент распределения этих элементов при экстракции даже из 6 М HNO_3 не превышает 0,002. Для диэтилового эфира коэффициенты распределения осколочных РЗЭ также низки (не выше 0,001) [27]. Аналогичные данные получены для метилизобутилкетона [494] и метилэтилкетона [26].

Для трехвалентных РЗЭ наибольшей экстракционной способностью обладают органические производные фосфорной кислоты. Значительное количество работ посвящено экстракции РЗЭ три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) [20, 22, 49, 50, 96, 110, 128, 130, 239, 293, 334, 352, 458, 459, 507, 516]. Экстракция РЗЭ три-*n*-бутилфосфатом зависит от концентрации HNO_3 в водном растворе (рис. 56) [22]. При экстракции из концентрированных растворов азотной кислоты (8—15,8 М) коэффициенты распределения возрастают с увеличением порядкового номера элемента [20, 22, 458]. Для системы ТБФ — 0,3 М HNO_3 — осколочные РЗЭ наблюдается обратная последовательность изменения степени экстракции (см. рис. 56). Сопоставление данных по экстракции осколочных РЗЭ (La^{140} , Ce^{144} , Pr^{147} , $\text{Eu}^{152,154}$) и трехвалентных актинидов (Ac^{228} , Pu^{239} , Am^{242} и Cm^{242}) три-*n*-бутилфосфатом показало, что $\log D^*$ для этих двух групп элементов линейно зависит от порядкового номера элемента (рис. 57) [458]. Величина D для актинидов значительно ниже, чем для РЗЭ.

Экстракция прометия и других элементов уменьшается при снижении содержания ТБФ в органической фазе. Это следует из сопоставления кривых рис. 58 и 59. Заметны также большие различия в величинах коэффициентов распределения Pr и Ce (III), Am (III) и Th , Zr и Y , особенно при экстракции 100%-ным ТБФ [419]. Это обстоятельство используется для отделения прометия от других осколков деления и тория. Наблюдается одинаковый ход зависимости коэффициента распределения Pr , Eu и Ce от концентрации

* D — коэффициент распределения элемента между органической и водной фазами.

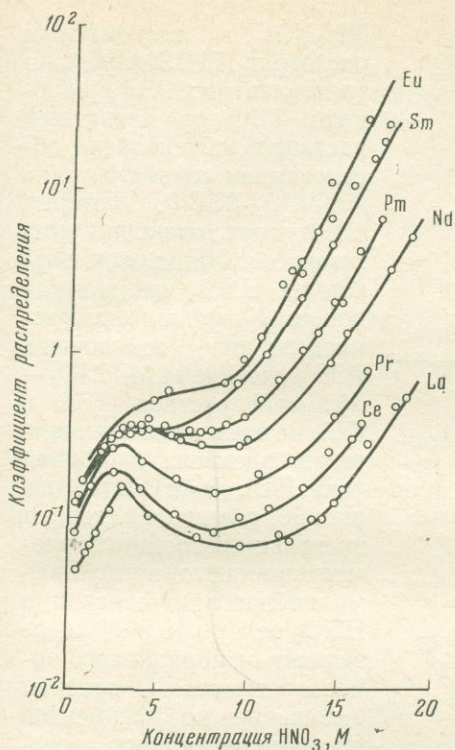


Рис. 56. Коэффициенты распределения осколочных редкоземельных элементов между три-н.бутилфосфатом и растворами HNO_3 [22]

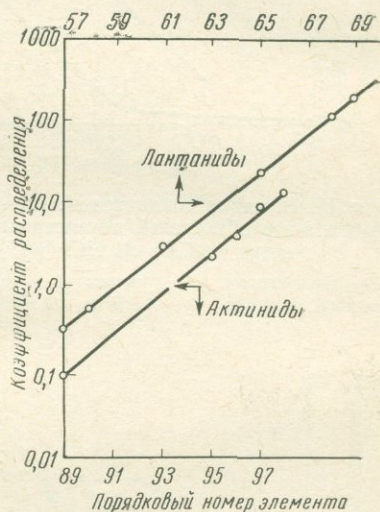
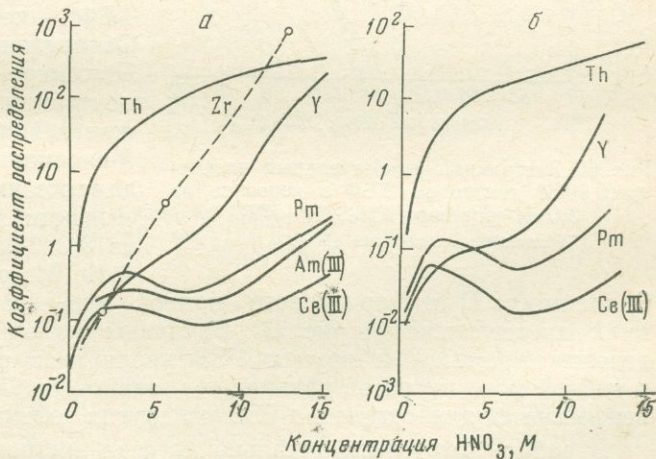


Рис. 57. Коэффициенты распределения актинидных и лантанидных элементов между три-н. бутилфосфатом и 15,6 М раствором HNO_3 [458]

Рис. 58. Влияние концентрации HNO_3 на экстракцию прометия и других элементов три-н. бутилфосфатом [419]

а — 100%-ный ТБФ;
б — 48%-ный раствор ТБФ в керосине



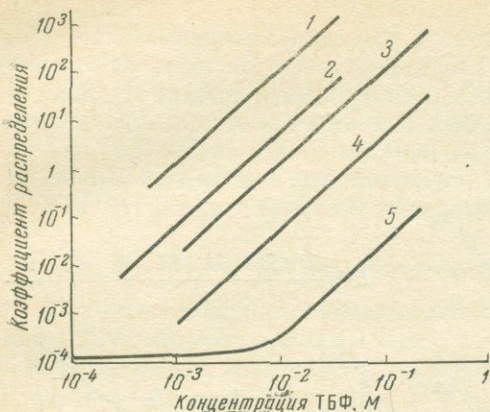


Рис. 59. Влияние концентрации три-н. бутил-фосфата и разбавителей на экстракцию прометия из 0,01 М НСl [347]

1 — циклогексан; 2 — гексан; 3 — четыреххлористый углерод; 4 — бензол; 5 — хлороформ

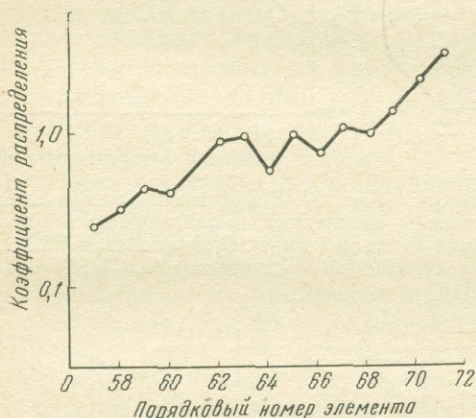


Рис. 60. Экстракция редкоземельных элементов 0,19 М раствором ТБФ в керосине из 3,0 М раствора NH_4SCN [576]
Равновесное значение рН 4,0

Зависимость D от порядкового номера элемента в этих условиях представлена на рис. 60. Величины коэффициентов распределения прометия и других РЗЭ увеличиваются в присутствии в водной фазе нитратов различных металлов (табл. 29), что часто используется для отделения РЗЭ от других элементов.

В работе [516] была детально изучена экстракция Pm^{147} , Ce^{144} и Y^{91} при помощи ТБФ из растворов хлорной кислоты. В области

NH_4NO_3 в слабокислых растворах [71]. Экстракция трехвалентных РЗЭ при помощи ТБФ из нитратных растворов обусловлена образованием сольватов типа $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$, которые образуются только при достаточно высоких концентрациях HNO_3 или нитрат-ионов. Коэффициенты распределения осколочных РЗЭ в системе 14 М HNO_3 — 20%-ный раствор ТБФ в CCl_4 не зависят от концентрации элемента в водной фазе [96]. Как видно из рис. 56, различия в степени экстракции соседних элементов остаются постоянными в области концентрации HNO_3 от 8 до 15,8 М и не зависят от порядкового номера элемента. В среднем отношение коэффициентов распределения двух соседних элементов равно $\sim 1,7$.

Изучена экстракция ультрамалых количеств РЗЭ в системе NH_4SCN — ТБФ — керосин [576]. Обнаружено уменьшение D по мере увеличения концентрации NH_4SCN и снижения концентрации ТБФ. Максимальные различия для соседних элементов наблюдаются при экстракции из 3,0 М раствора NH_4SCN 0,19 М раствором ТБФ.

Коэффициенты распределения Pm, La и Y между три-н.бутилфосфатом и нитратными растворами [128]

Состав водной фазы	Коэффициент распределения		
	Pm	La	Y
7,2 N $Al(NO_3)_3 + 0,2 N HNO_3$	>500	>100	>1000
10 N $NH_4NO_3 + 0,2 N HNO_3$	~200	—	~200
6 N $NH_4NO_3 + 0,2 N HNO_3$	15	—	20
15,6 N HNO_3	3,6	0,33	125

концентраций $HClO_4$ от 0,55 до 1,7 M происходит уменьшение коэффициента распределения прометия, а затем с увеличением концентрации $HClO_4$ до 9 M значение D резко возрастает.

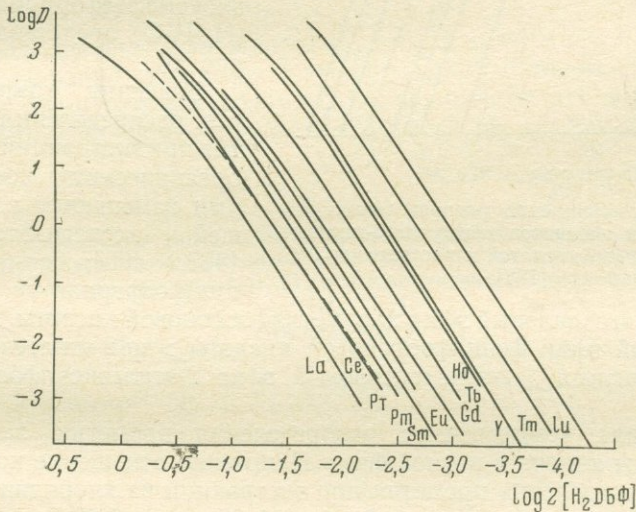


Рис. 61. Экстракция редкоземельных элементов растворами ди-н.бутилфосфорной кислоты в дибутиловом эфире из 0,1 M $HClO_4$ [302]

Значительные различия коэффициентов распределения соседних РЗЭ наблюдаются при экстракции диалкилфосфорными кислотами [466]. Например, коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции их диамилфосфорной кислотой [131] и диэтилгексилфенилфосфорной кислотой [465] сильно зависят от порядкового номера элемента. В работе [131] приведены следующие значения коэффи-

циентов распределения РЗЭ между 0,98 М раствором диамилфосфорной кислоты в бензоле и 2,5 М раствором HNO_3 : Ce — 0,00175; Pm — 0,019; Eu — 0,096; Tm — 11,5. Отношение коэффициентов распределения европия и прометия равно 5.

Изучена экстракция прометия и других осколочных РЗЭ диэтилгексилфенилфосфорной кислотой [463], ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой [227, 461, 464, 465], диоктилфосфорной кислотой [463, 465], диамилфосфорной кислотой [131], ди- и моноизоамиловыми эфирами метилфосфоновой кислоты [181], ди-н.бутилфосфорной кислотой [227, 302]. Зависимость коэффициентов распределения прометия и других РЗЭ от концентрации дибутилфосфорной кислоты ($\text{H}_2\text{ДБФ}$) представлена на рис. 61.

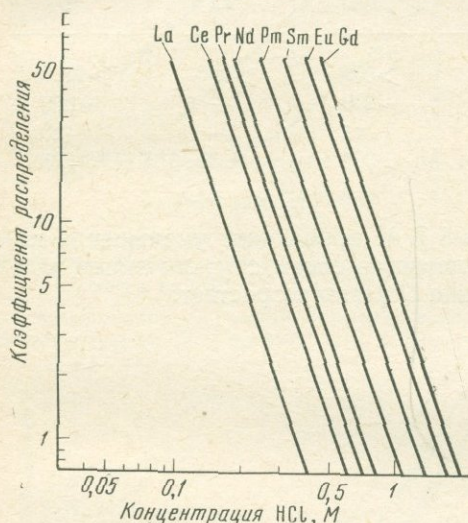


Рис. 62. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов между ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой и растворами HCl [188]

та > 2-этилгексильный эфир хлорметилфосфоновой кислоты > 2-этилгексильный эфир фенилфосфоновой кислоты > ди(2-этилгексил)фосфорная кислота > 2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты.

Величина коэффициента распределения прометия зависит и от природы аниона в водной фазе. Например, отношение коэффициентов распределения прометия при экстракции из хлоридных и перхлоратных растворов с ионной силой 1,00 равно 0,52, а из нитратных и перхлоратных растворов — 0,36. С увеличением концентрации HClO_4 , HCl и HNO_3 в водной фазе величины коэффициентов распределения прометия снижаются (рис. 62) [188]. Такая же зависимость наблюдается и при экстракции прометия 0,1 N раствором моно(2-этилгексил)фосфорной кислоты в хлорбензоле [460]. Например, коэффициенты распределения прометия при концентрации H^+ ионов 0,10; 0,50 и 1,0 М равны $6,7 \cdot 10^2$, 8,2 и 2,0 соответственно. Однако в работе [518] указывается на увеличение коэффициента распределения прометия с ростом концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции другими производными фосфорной кислоты (табл. 30).

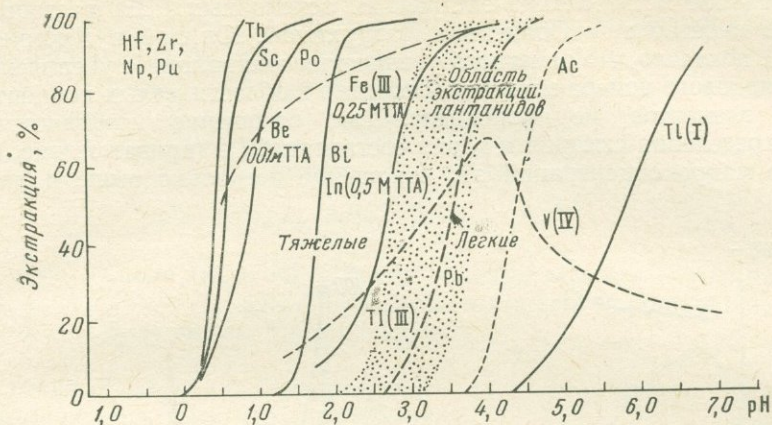


Рис. 63. Экстракция различных элементов растворами ТТА в бензоле [526]

Трехвалентные РЗЭ экстрагируются и в виде внутрикомплексных соединений, например с теноилтрифторацетоном (ТТА). Экстракция элементов растворами ТТА зависит от рН водной фазы (рис. 63). РЗЭ экстрагируются в области рН от 2,2 до 3,5 [526].

Таблица 30

Коэффициенты распределения прометия при экстракции дибутил-N,N-диэтилкарбамилфосфонатом (I), дибутил-N,N-диэтилкарбамилметилфосфонатом (II) и тетрабутилметилдифосфонатом (III) [518]
(температура 30° С)

Концентрация HNO_3 в водной фазе, М	Коэффициент распределения		
	I	II	III
11,6	53	900	250
10,5	78	—	—
9,0	105	51	81
7,3	119	16	—
4,74	83	—	17
2,60	27	1,2	8,8
1,28	9,5	0,47	3,0
0,65	3,8	0,15	1,4
0,38	2,4	0,136	—
0,20	—	—	0,59

Детальное исследование экстракции осколочных РЗЭ растворами ТТА в бензоле, выполненное Лаврухиной, Юкиной и Хромченко [97], показало, что заметного увеличения экстракции с увеличением порядкового номера элемента, особенно в области малых концентраций элементов, не происходит. Так, отношение коэффициентов распределения самария и церия составляет 21,2 (кривая 1, рис. 64). Для макроконцентраций это отношение несколько выше и равно 5,3.

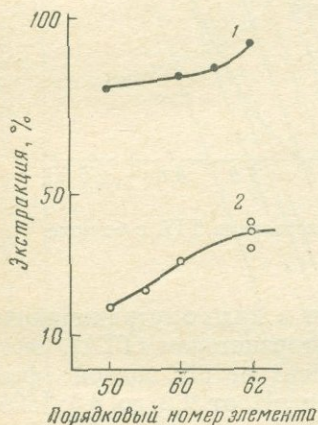


Рис. 64. Экстракция легких редкоземельных элементов 0,2 М раствором ТТА в бензоле [97]

Концентрация элементов: 1 — $2 \cdot 10^{-5}$ М Nd, $2 \cdot 10^{-7}$ М Sm, $4 \cdot 10^{-14}$ М Ce и $2 \cdot 10^{-12}$ М Pm; 2 — $2 \cdot 10^{-3}$ М. Величина рН исходного раствора составляет 5,5

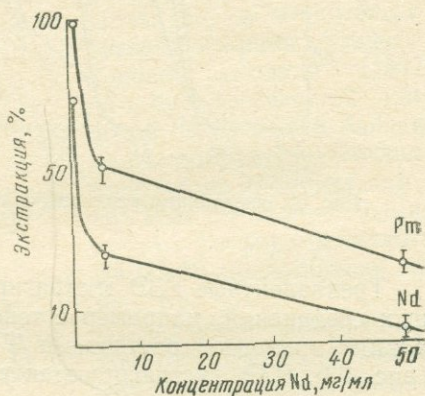


Рис. 65. Экстракция прометия (1) и неодима (2) 0,5 М раствором ТТА в бензоле в зависимости от концентрации неодима [97]

Величина рН исходного раствора равна 4,0

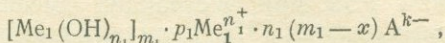
Из хода кривых рис. 64 следуют большие различия в коэффициентах распределения для микро- и макроколичеств РЗЭ, хотя эти различия уменьшаются с увеличением порядкового номера элемента. Наблюдаемые различия в поведении микро- и макроколичеств РЗЭ объяснены образованием в водной фазе полиядерных гидроксоионов типа $Me_n(OH)_x^{3n-x}$ в области высоких концентраций элементов.

В опытах по изучению зависимости экстракции Pm¹⁴⁷ и Nd от концентрации последнего был обнаружен любопытный эффект. Оказалось, что экстракция Pm¹⁴⁷ изменяется точно таким же образом, как и экстракция неодима (рис. 65).

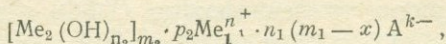
Подобное явление потери индивидуальных свойств радиоэлементов, в частности Ce¹⁴⁴, в присутствии больших количеств других элементов обнаружено автором работы [80] при изучении степени их соосаждения в процессе постепенного образования в раст-

воре гидроокисей различных металлов. В основе этих явлений лежит процесс образования коллоидных или во всяком случае многоядерных частиц следующего состава:

для макрокомпонента



для микрокомпонента



где A^{k-} — анион; m_1 и m_2 — числа молекул в полиядерных частицах; p_1 и p_2 — числа адсорбированных катионов макрокомпонента; $n_1(m_1 - x)$ — число противоионов A^{k-} .

Такое строение полиядерных частиц приводит к тому, что микрокомпонент теряет свои индивидуальные свойства и приобретает свойства макрокомпонента, так как химические свойства подобного рода частиц определяются ионами, которые присутствуют в растворе в избытке и вызывают стабилизацию многоядерных или коллоидных частиц.

Трехвалентные РЗЭ экстрагируются также в виде внутрикислотных соединений с купферомом, 8-оксихинолином [305] и его галоидными производными [426]. Для этих экстрагентов факторы разделения соседних легких РЗЭ лежат в пределах 1,7 ÷ 2,0 для купферона и 2,7 ÷ ÷ 3,1 для 8-оксихинолина.

Изучена зависимость экстракции РЗЭ ацетилацетоном при различных рН [259]. Максимум экстракции достигается при рН ~ 6; однако даже в этих условиях степень экстракции прометия не выше 30%.

Существенный интерес для ультрамалых количеств радиоэлементов представляет экстракция смешанными растворителями. В ряде случаев при этом достигается значительно более высокая степень экстракции, чем с помощью одного экстрагента. Детально изучена экстракция прометия [346, 347] и осколочных РЗЭ [97] смесью растворов ТТА и различных эфиров фосфорной кислоты в инертных разбавителях, а также экстракция церия смесью ди- и моноизоамиловыми эфирами метилфосфоной кислоты [181].

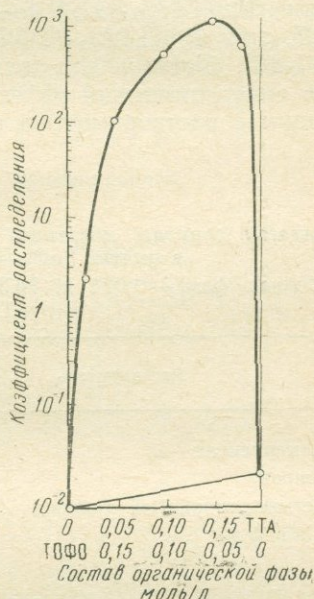


Рис. 66. Экстракция прометия растворами теноилтрифторацетона и три-н. октилфосфиноксида (ТОФО) в бензоле из 0,01 М НСл [346]

Во всех изученных системах обнаружен синергетический эффект. Так, для прометия, как это видно из рис. 66, D увеличивается в 10^5 раз при экстракции смесью ТТА с три-*n*.октилфосфиноксидом (ТОФО) [346]. С увеличением концентрации элемента коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции смешанными растворителями резко уменьшаются [97]. Величина синергетического эффекта зависит и от состава фосфорорганического соединения. Она увеличивается в ряду: трифенилфосфат (ТФФ) < три-*n*.бутилфосфат (ТБФ) < трифенилфосфиноксид (ТФФО) < три-*n*.октилфосфиноксид (ТОФО) [346]. Так, коэффициент распределения прометия увеличивается при экстракции в виде следующих соединений: для $Pm(TTA)_3 \cdot (TFF)_2$ коэффициент распределения равен $2,0 \cdot 10^{-5}$, для $Pm(TTA)_3 \cdot (TBF)_2 = 9,1 \cdot 10^{-2}$, для $Pm(TTA)_3 \cdot (ДББФ)_2^*$ — 2,7, для $Pm(TTA)_3 \cdot (TFFO)_2 = 6,0$ и для $Pm(TTA)_3 \cdot (TOFO)_2 = 2,7 \cdot 10^2$. Установлено влияние природы инертного растворителя на синергетический эффект; степень влияния находится в соответствии с растворимостью воды в инертном разбавителе (табл. 31).

Таблица 31

Влияние природы инертного растворителя на коэффициент распределения в системе $Pm^{3+} - TTA - TBF - \text{растворитель}$ [347]

(Водная фаза — 0,010 *N* HCl; органическая фаза — 0,18 *M* ТТА + 0,18 *M* ТБФ + растворитель)

Растворитель	Коэффициент распределения	Растворимость воды в растворителе, г/л
Циклогексан	$5 \cdot 10^4$	0,04
Гексан	$2 \cdot 10^3$	0,07
Четыреххлористый углерод	$5 \cdot 10^2$	0,15
Хлороформ	$1 \cdot 10^{-1}$	1,5

При экстракции РЗЭ смесью ТТА и ТБФ в CCl_4 наблюдается заметное увеличение коэффициентов распределения с увеличением порядкового номера [97]. Так, отношение коэффициентов распределения европия и лантана для ультрамалых концентраций элементов равно 18. Зависимость коэффициентов распределения прометия [347] и лантана [97] от концентрации три-*n*.бутилфосфата в экстрагенте при постоянной концентрации ТТА указывает на образование соединений типа $Me(TTA)_3 \cdot S$ или $Me(TTA) \cdot 2S$, где S — молекула фосфорорганического соединения. В связи с тем, что внутрикислотные соединения РЗЭ типа $Me(TTA)_3$ являются

* ДББФ — дибутил-бутилфосфонат.

координационно насыщенными, связь этих соединений с молекулой фосфорорганического соединения может осуществляться, по-видимому, за счет водородных связей [92, стр. 73]. Обнаружено, что ход кривых зависимости коэффициентов распределения прометия от концентрации ТБФ изменяется от присутствия в водной фазе HCl или HNO₃.

Благодаря близости величин коэффициентов распределения соседних РЗЭ применение экстракционных методов в обычном их исполнении (экстрактор, встряхивание в делительной воронке и т. д.) не приводит к выделению и даже обогащению индивидуальных элементов. Экстракционное разделение РЗЭ осуществляется только многоступенчатым противоточным методом [20, 22, 70, 72, 103, 104, 363, 444]. В работе [22] для выделения прометия использовалась установка с неподвижной тяжелой фазой с механическим и воздушным перемешиванием. Каждая ячейка представляла собой смеситель-отстойник с вынесенной зоной отстоя. Процесс разделения проводился следующим образом.

Таблица 32

Характеристика многоступенчатой экстракционной установки [22]

Элемент	W _{макс}		m _{макс}	
	теоретическое	экспериментальное	теоретическое	экспериментальное
Eu	420	425	—	—
Pm	—	—	16	15
Y	337	350	—	—
Pm	900	925	—	—
Ce	—	—	8	7

В первую ячейку (или в несколько ячеек) помещали раствор смеси РЗЭ в 12—15 М HNO₃, все остальные ячейки установки заполняли азотной кислотой той же концентрации. Через установку последовательно через все ячейки пропускали неразбавленный ТБФ, предварительно насыщенный азотной кислотой до равновесия. Редкоземельные элементы извлекались три-н.бутилфосфатом и выходили из последней ячейки в порядке изменения величин коэффициентов распределения. Согласно теории (см., например [104]), максимальная концентрация (W_{макс}) экстрагируемого вещества соответствует объему растворителя, равному

$$W_{\text{макс}} = (m - 1) \cdot v_2 \cdot \left(\frac{v_1}{v_2} + \frac{1}{D} \right), \quad (1)$$

где v_1 — объем растворителя в секции экстрактора; v_2 — объем водной фазы; m — порядковый номер секции, из которой отбирается растворитель.

Максимум концентрации вещества соответствует также порядковому номеру секции

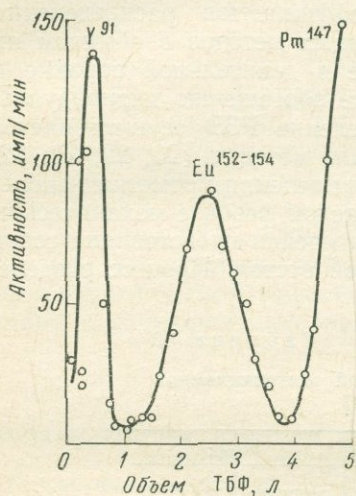


Рис. 67. Распределение иттрия, европия и прометия в выходящем растворителе при экстракционном разделении на 50-ступенчатом полупротивоточном экстракторе [22]

$$m_{\text{макс}} = 1 + \frac{W}{\frac{v_1 + v_2}{D}} \quad (2)$$

В табл. 32 приводится сопоставление $W_{\text{макс}}$ и $m_{\text{макс}}$, определенных экспериментально на экстракторе с 20 ступенями, с величинами, рассчитанными по формулам (1) и (2).

При переработке концентрата осколочных РЗЭ на 50-ступенчатом экстракторе было получено четкое разделение Eu и Pm (рис. 67). Выделено 4,4 кюри Pm¹⁴⁷ с чистотой 99,85%. На аналогичном принципе основано выделение прометия в укрупненной установке при Окриджской Национальной лаборатории (США) [12]. Было выделено 19 кюри Pm¹⁴⁷ при удельной активности 425 кюри/г Pm₂O₃.

В практике аналитической химии методы многоступенчатого противоточного экстракционного разделения РЗЭ не применяются.

Они слишком длительны и требуют сложного оборудования. Разделение РЗЭ в количествах, которые обычно используются в практике радиохимии и аналитической химии, значительно быстрее и проще достигается методом распределительной хроматографии. Экстракционные методы в обычном исполнении применяются только для отделения редкоземельных элементов от Ce (IV). Кроме того, описан метод отделения Pm¹⁴⁷ от Y⁹¹ экстракцией его раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (НДЕНФ) в толуоле [407]. Он основан на больших различиях в коэффициентах распределения этих элементов. Например, при экстракции иттрия 1 М раствором НДЕНФ в толуоле из 0,05 М HCl $D > 10^5$, 0,75 М раствором НДЕНФ в толуоле из 5,0 М HCl $D < 7 \cdot 10^3$. Коэффициент распределения прометия при экстракции 0,30 М раствором НДЕНФ в н.-гептане из 10 М HNO₃ равен $1 \cdot 10^{-3}$ [465]. Описан метод отделения Y от осколочных РЗЭ путем экстракции 0,5 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в растворе «АМСКО» из 1 М HNO₃ [270]. Иттрий реэкстрагируется 10 М HNO₃, он со-

держит около 4% Рm¹⁴⁷ и < 1% Се¹⁴⁴. Иттрий может быть отделен от РЗЭ путем экстракции неразбавленным ТБФ из 14—15 М НН₃О. В этих условиях наблюдаются значительные различия в коэффициентах распределения Рm и Y [419, 507] (см. рис. 58).

Хроматографическое отделение прометия

Катионный обмен

Поведение прометия, так же как и других редкоземельных элементов, на катионитах детально изучено в работах [92, 168, 233, 390, 420, 548]. Основное уравнение катионного обмена имеет вид

$$\frac{\Gamma_1 \bar{Z}_1}{\Gamma_2 \bar{Z}_2} = K \frac{a_1 \bar{Z}_1}{a_2 \bar{Z}_2}, \quad (3)$$

где Γ_1 и Γ_2 —количества обменивающихся ионов, поглощенных ионитом; a_1 и a_2 —активности ионов в равновесном растворе; Z_1 и Z_2 —валентности этих ионов; K —константа обмена.

Для ультрамалых концентраций радиоэлементов уравнение упрощается:

$$\frac{\Gamma_1}{C_1} K^{Z_1} \left(\frac{\Gamma_2}{C_2} \right)^{Z_2} \cdot f(\gamma) = K_d = \text{const},$$

где C_1 и C_2 —концентрации ионов; K_d —коэффициент распределения иона микрокомпонента между ионитом и раствором.

Коэффициенты распределения ионов не зависят от концентрации микрокомпонента, но изменяются в зависимости от природы второго обменивающегося иона, состава раствора, температуры раствора и природы ионитов.

Сорбция ионов радиоэлементов катионитами зависит от валентности ионов. Для катионов одинаковой валентности сорбция увеличивается с уменьшением радиуса гидратированного иона; в ряду РЗЭ сорбция растет от La к Lu.

Детально изучена сорбция прометия из растворов HCl [297]. Сорбция прометия проходит через минимум в области концентрации HCl 5—8 М (рис. 68). Величина K_d зависит и от температуры. Так, при сорбции прометия из 0,1 М на катионите дауэкс-50×4 коэффициенты распределения имеют следующие значения: $3,8 \cdot 10^5$ (25 °С) и $4,28 \cdot 10^5$ (50 °С) [537].

На величину сорбции ионов влияют природа и концентрация посторонних ионов, особенно комплексообразующих ионов. Присутствие последних резко снижает сорбцию катионов РЗЭ на катис-

нитах [177, 356]. Так, например, в зависимости от комплексообразующей способности органических кислот коэффициенты распределения прометия уменьшаются в следующей последовательности: гликолевая > молочная > α -оксиизомасляная (рис. 69) [356]. С увеличением концентрации кислоты в водной фазе более 0,1 М K_d прометия резко снижается. Такая же закономерность наблюдалась [303] для молочной и α -оксиизомасляной кислот в присутствии и в отсутствие индифферентного электролита NH_4ClO_4 .

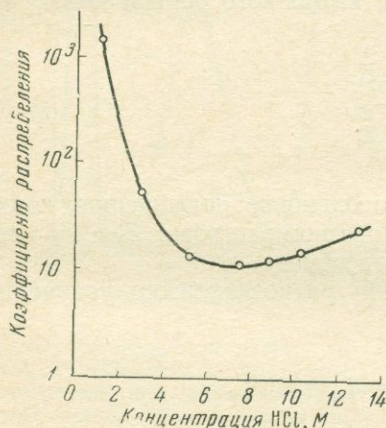


Рис. 68. Коэффициенты распределения прометия между катионитом дауэкс-50 и растворами HCl [297]

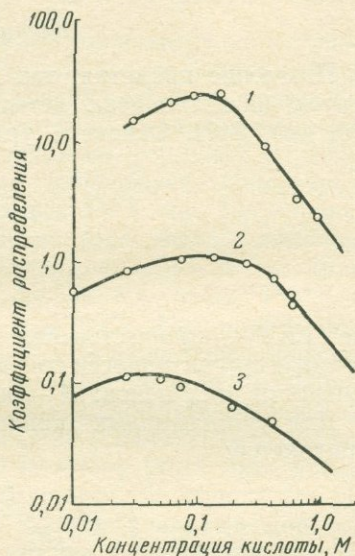


Рис. 69. Влияние концентрации комплексообразующих веществ на коэффициенты распределения прометия. Катионит дауэкс-50 $\times 10$ (200—400 меш) [356]

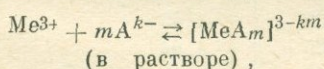
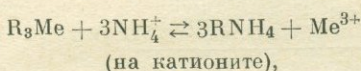
1 — гликолевая кислота; 2 — молочная кислота; 3 — α -оксиизомасляная кислота

Найдено также, что с увеличением рН раствора сорбция прометия уменьшается: например, в 0,3 М α -оксиизобутирате аммония при рН 3,75 $K_d = 46$, а при рН 4 $K_d = 9$. Интересно отметить, что для элементов с порядковыми номерами более 61 наблюдается аналогичная зависимость коэффициентов распределения от рН раствора, для элементов с порядковыми номерами менее 61 эта зависимость проявляется в меньшей степени.

На рис. 70 приведены коэффициенты распределения Рт, Рг, Се, Ла и Ас между катионитом дауэкс-50 и 0,25 М раствором цитрата аммония в зависимости от рН раствора [2]. Благодаря тому, что устойчивость комплексных соединений РЗЭ увеличивается в ряду

La → Lu, величина K_d будет уменьшаться в такой же последовательности при каждом значении рН.

Все хроматографические методы разделения РЗЭ основаны на различиях в прочности их комплексных соединений с различными комплексообразующими веществами [92, 144, 145, 157, 164, 167, 497, 526]. Известно, что в основе комплексообразовательной ионообменной хроматографии РЗЭ лежат следующие процессы:



где R^- — анион катионита; A^{k-} — анион комплексообразующего вещества.

Величина коэффициента распределения K_d для каждого элемента определяется формулой

$$K_d = \frac{K_{\text{дисс}} \cdot K_{\text{об}} \cdot [NH_4^+]}{A^{k-}},$$

где $K_{\text{дисс}}$ — константа диссоциации комплекса $[MeAm]^{3-km}$; $K_{\text{об}}$ — константа обмена ионов на ионите.

Коэффициент разделения двух элементов K_p равен

$$K_p = \frac{K_d^1}{K_d^2} = \frac{K_{\text{дисс}}^1 \cdot K_{\text{об}}^1}{K_{\text{дисс}}^2 \cdot K_{\text{об}}^2},$$

где K_d^1 и K_d^2 — коэффициенты распределения ионов.

Благодаря близости радиусов ионов Me^{3+} величины $K_{\text{об}}^n$ различаются незначительно, поэтому степень разделения РЗЭ определяется главным образом отношением констант диссоциации комплексных соединений.

Для разделения РЗЭ и выделения прометия на катионитах успешно используются следующие комплексообразующие реагенты: молочная кислота [18, 82, 87, 88, 90, 93, 109, 279, 289, 294, 320, 420, 439, 548, 571], α -оксиизомаляновая кислота [18, 39, 278, 279, 286, 294, 520, 571, 580], лимонная кислота [18, 93, 124, 256, 279, 372, 373, 479, 480, 523, 548, 571], гликолевая кислота [146, 528], щавелевая кислота [124, 548], винная кислота [548], уксусная кислота

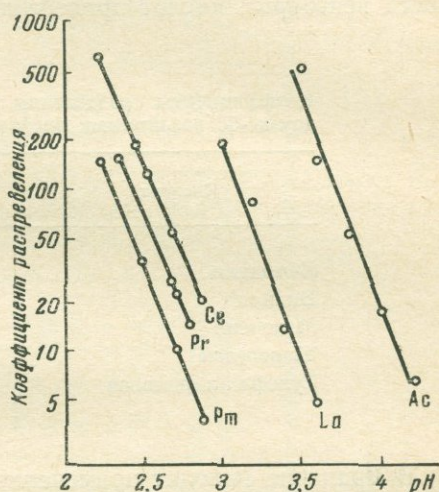


Рис. 70. Сорбция элементов катионитом дауэкс-50 из 0,25 М растворов цитрата аммония [2]

[93, 124], сульфосалициловая кислота [548], триоксиглутаровая кислота [91], этилендиаминтетрауксусная кислота [261, 284, 303, 325, 327, 415, 545, 563], нитрилоуксусная кислота [180], диэтилентриаминпентауксусная кислота [48, 261, 301, 451, 480], пиродифосфорная кислота [109]. Сравнительная характеристика разделяющей способности некоторых кислот приведена в табл. 33 [548] и табл. 34.

Таблица 33

Коэффициенты разделения Pm и Eu на катионите дауэкс-50 различными органическими кислотами [548]

Кислота	pH	K_p
Лимонная	3,05	1,45
Винная	2,85	1,94
Молочная	3,40	1,71
Щавелевая	1,7	1,32
Сульфосалициловая	5,4	1,71

В практике находят применение в основном те комплексообразующие агенты, для которых фактор разделения соседних элементов равен $\geq 1,3 \div 1,4$ [157]. Концентрация комплексообразующего реагента в вымывающем растворе и pH раствора могут оказывать существенное влияние на эффективность разделения РЗЭ, особенно если в растворе образуется несколько типов комплексов. Интересный пример в этом отношении представляет собой лимонная кислота, для которой коэффициент разделения прометия и европия уменьшается с увеличением pH и уменьшением концентрации кислоты (табл. 35).

Во многих работах показано, что повышение температуры до 80—90 °C способствует более эффективному разделению РЗЭ, особенно элементов иттриевой группы. Как следует из данных табл. 34, коэффициенты разделения пар $Sm - Pm$ и $Pm - Eu$ для оксизобутирата аммония и гликолята аммония, наоборот, уменьшаются при увеличении температуры от 20 до 87 °C. Поэтому для лактата аммония температура не оказывает никакого влияния на степень отделения прометия от соседних элементов. В связи с этим рекомендуется начинать вымывание тяжелых РЗЭ при высокой температуре, а затем постепенно охлаждать колонку и вымывать прометий при комнатной температуре [535]. В ряде работ весь процесс разделения проводят при комнатной температуре, но при постепенном повышении pH раствора или концентрации комплексообразующего агента в нейтральном растворе (см. обзоры [92, 144, 157]). Такое градиентное вымывание широко используется в практике разделения

Коэффициенты разделения Sm, Pm и Nd

Элюент	Температура, °C	Ионит	Gd-число *			Коэффициент разделения		Литература
			Sm	Pm	Nd	Sm и Pm	Pm и Nd	
Лактат аммония	87	Дауэкс-50×12	1,50	2,05	2,7	1,36	1,32	[18]
	86	Катекс-С×8	1,30	1,64	2,20	1,26	1,34	
Лактат аммония	90	Дауэкс-50×12	1,56	2,06	2,74	1,32	1,33	[146]
	20	То же	1,25	1,65	2,22	1,32	1,35	
Оксизобутират аммония	87	» »	2,25	4,0	5,4	1,33	1,4	[18]
	87	» »	2,25	4,1	6,60	1,82	1,61	[279]
	20	Дауэкс-50×4	3,18	5,0	10,45	1,57	2,09	[520]
Гликолят аммония	87	Дауэкс-50×12	1,29	1,68	2,1	1,29	1,26	[146]
	20	То же	1,08	1,44	2,63	1,33	1,83	

* Гадолиниевое число характеризует положение на хроматограмме пика данного элемента по отношению к пику гадолия.

осколочных РЗЭ. Размеры колонок зависят от количества исходных РЗЭ. Опыты показывают, что в колонке высотой 10 см и диаметром 6—8 мм можно разделить несколько миллиграммов суммы РЗЭ. Индикаторные количества РЗЭ можно эффективно разделить на колонках очень малых размеров. Так, например, в работе [286]

Таблица 35

Коэффициенты разделения Рm и Eu в зависимости от концентрации лимонной кислоты и pH раствора [548]

Концентрация лимонной кислоты, М	pH	Коэффициент разделения
0,46	2,04	1,52
	2,72	1,47
	2,85	1,46
0,23	3,08	1,44
	3,25	1,40
0,115	3,63	1,33
	3,90	1,18
0,018	4,25	1,16
	4,73	1,14

применена микроколонка, представляющая собой капиллярную трубку длиной 2,5 см, заполненную ионитом с размером зерен 40—50 мк, и заканчивающаяся сверху стеклянной трубкой диаметром 1,2 см с чашеобразным расширением, а внизу — тонким капилляром с внутренним диаметром 0,2 мм. При использовании катионита цеокарбома-225, раствора α -оксиизомаляной кислоты с начальным pH 2,45 и при постепенном повышении pH (до pH 2,90) вымывают прометий. Максимум вымывания этой фракции приходится на 210-ю каплю. Для отделения индикаторных количеств Рm¹⁴⁵ от 3 мг Се, 10 мг La, 8 мг Y, 6,5 мг Tb, 5 мг Gd, 8 мг Eu, 8 мг Nd, 8 мг Sm и 3 мг Pг применяют колонку размером 550 × 7 мм [580]. Обычно для выделения радиоизотопов Рm из смеси радиоизотопов других РЗЭ, выделенных из продуктов разнообразных ядерных реакций совместно с несколькими миллиграммами лантана, используют колонки катионита, высотой 100—200 мм и диаметром 1—3 мм. Достигнуто эффективное разделение всех радиоактивных РЗЭ на колонке длиной 70 мм и диаметром 2,2 мм. В качестве элюентов наиболее часто применяют молочную и α -оксиизомаляную кислоты.

Лаврухиной и Павлоцкой [93] найдены условия эффективного хроматографического разделения примерно одинаковых количеств Рm¹⁴⁷ и соседних РЗЭ, образующихся при делении U²³⁵ тепловыми нейтронами. Опыты проводились в следующих условиях.

Азотнокислый раствор РЗЭ упаривали досуха, остаток обрабатывали 0,2 М HNO_3 . В раствор вводили около 200 мг катионита КУ-2 или дауэкс-50 и раствор перемешивали в течение 30 мин. Предварительно было установлено, что в этих условиях сорбируется около 95% РЗЭ. Катионит промывали водой и переносили в верхнюю часть хроматографической колонки размером $500 \times (3 \div 5)$ мм, наполненной катионитом в NH_4^+ форме. Затем производили вымывание соответствующим раствором; вытекающий из колонки раствор собирали через определенные промежутки времени (большой частью через 30 мин.).

Проведенное исследование показало, что при разделении около 10 мг РЗЭ на раздробленном катионите дауэкс-50 с помощью 4,75%-ного раствора цитрата аммония (рН 3,4), пропускаемого со скоростью 0,007 мл/мин, не удалось достичь эффективного разделения РЗЭ; Се и Рm вымываются вместе. Значительно лучшее разделение такого же количества РЗЭ получено при вымывании 5%-ным раствором ацетата аммония (рН 5) на катионите КУ-2. В этом случае Рm и Се вымываются раздельно.

Наиболее эффективное разделение достигнуто на катионите дауэкс-50 в NH_4^+ -форме с помощью 3,6%-ного раствора лактата аммония при рН 3,4 (рис. 71). Видно, что пики Еu и Рm находятся на значительном расстоянии друг от друга; пик Се, не показанный на рисунке, расположен значительно дальше. Эффективность разделения в этом случае не зависит от применяемого катионита и способа его зернения. Так, на катионитах КУ-2 и дауэкс-50 с фабричным зернением и катионитах, размельченных в ступке, получены одинаковые результаты.

Изменение скорости пропускания раствора через хроматографическую колонку в пределах 0,009—0,09 мл/мин также мало влияет на эффективность разделения.

Степень разделения радиоизотопов La, Се, Рm, Nd, Рг и Y с помощью молочной и пирофосфорной кислот почти одинакова [109]. α -Оксиизомаляновая кислота дает более эффективное разделение индикаторных количеств РЗЭ по сравнению с лимонной и даже с молочной кислотами. На рис. 72 приведена кривая разделения РЗЭ и актинидных элементов α -оксиизомаляновой кислотой при 87 °С. При комнатной температуре также получено очень четкое отделение Pm^{147} от 10 мг соседних РЗЭ путем вымывания 0,5 М раствором α -изооксималяновой кислоты при градиентном увеличении рН от 3,40 до 4,20 [572].

При проведении работ по обнаружению прометия в природных объектах возникают значительные трудности при отделении чрезвычайно малых количеств Рm от соседних элементов. Из ряда работ [45, 79, 92, 94; 143, 147, 439] известно, что положение максимума и форма пика элементов на хроматограмме в некоторых случаях зависят от их количества. Теоретически зависимость положения максимума выходной кривой элемента от его количества при данной постоянной концентрации комплексобразующего реагента объяс-

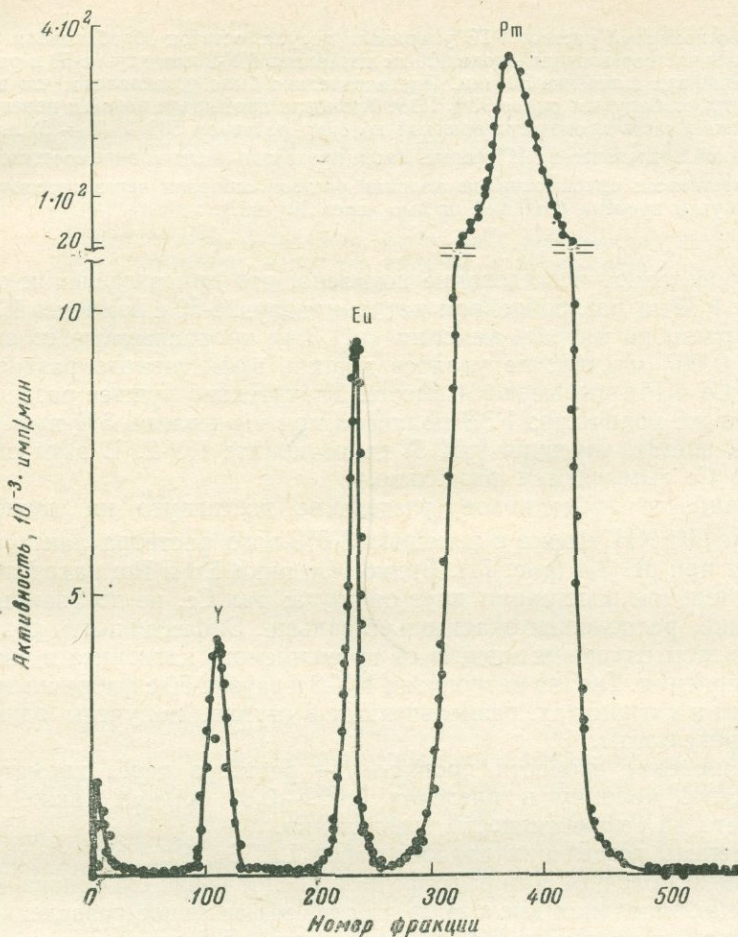
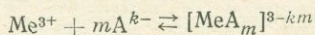


Рис. 71. Хроматографическое разделение иттрия, европия и прометия на катионите дауэкс-50 (0,003—0,01 мм) [93]

Размеры колонки 600 × 5 мм. Элюент — 3,6%-ный раствор лактата аммония (рН 3,4). Скорость вымывания 0,003 мл/мин. Температура ~20 °С

няется тем, что равновесие, которое устанавливается в промывающем растворе:



(где Me^{3+} — катион редкоземельного элемента, а A^{k-} — анион комплексобразующего реагента), при ультрамалых концентрациях Me^{3+} будет сдвинуто в сторону комплексной формы.

Такой сдвиг равновесия способствует увеличению относительной концентрации комплексного иона $[\text{MeA}_m]^{3-km}$ и соответственно

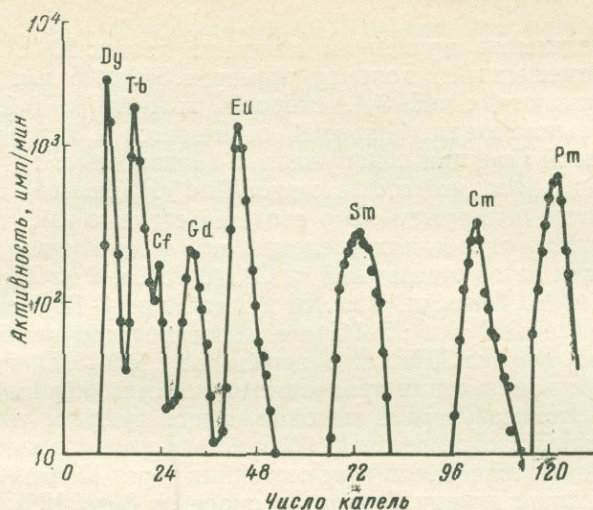


Рис. 72. Хроматографическое разделение редкоземельных и актинидных элементов на катоните дауэкс-50×12 (400 меш) [279]

Размеры колонки 50 × 2 мм. Элюент — 0,2±0,4 М раствор α-оксизомаляной кислоты (рН 4,0—4,6). Скорость вымывания 1,0 мл/см² мин, температура 87 °С

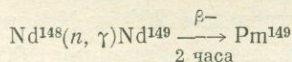
уменьшению концентрации катионов Me^{3+} . Это приводит к более быстрому передвижению элемента вниз по колонке в соответствии с соотношением

$$\bar{U} = V \cdot \alpha,$$

где \bar{U} — скорость прохождения зоны элемента по колонке; V — объем раствора; α — доля элемента в комплексной форме, равная

$$\alpha = \frac{[(MeA_m)^{3-km}]}{[Me^{3+}] + [(MeA_m)^{3-km}]}$$

В связи с высказанным большой интерес представляют данные об отделении ультрамалых количеств Pm от значительно больших количеств соседних РЗЭ. Объектом исследования являлась смесь окисей Er, Tb, Eu, Pr, Nd, Sm и Y (по 0,5 мг), облученная в ядерном реакторе нейтронами [81]. Прометий образуется при этом в виде изотопа Pm¹⁴⁹ по реакции



в количестве $4 \cdot 10^{-16}$ г.

Для разделения применяли катионит дауэкс-50 с зернением 240 меш, помещенный в колонку размером 550×5 мм. Элюент — молочная кислота с рН 3,4, скорость вымывания 0,09 мл/мин, температура комнатная. Прометий вымывается в интервале 668—684 мл. В этой фракции обнаружена β -активность с $T_{1/2} = 56$ час. и энергией 1,0 Мэв, что соответствует Pm¹⁴⁹. Примесей других радиоизотопов не обнаружено. Это свидетельствует о том, что Pm может быть отделен от соседних элементов при соотношении до 1 : 10¹².

Предложен метод отделения 3 мг Се, 10 мг La, 8 мг Y, 6,5 мг Tb, 5 мг Gd, 8 мг Eu, 8 мг Sm, 8 мг Nd и 3 мг Pm от $4 \cdot 10^{-10}$ г Pm¹⁴⁵ (соотношение Pm : Nd = 1 : $2 \cdot 10^7$) на колонке размером 550×7 мм, заполненной дауэкс-50W $\times 8$ с зернением 100—200 меш [580]. Элюирование производили градиентным методом, начиная с 0,1 M раствора α -оксизобутирата аммония с последующим увеличением концентрации этого реагента (0,0085 моль/л·час). Прометий вымывается в радиохимически чистом состоянии через 17 час. С повышением содержания дивинилбензола в смоле от 8 до 12% эффективность разделения повышается, но время, необходимое для полного разделения, возрастает в 3—4 раза. В том же направлении влияет увеличение размера зерен катионита.

Таблица 36

Коэффициенты разделения Eu и Pm водно-органическими растворами α -оксизомасляной кислоты на ионите катекс-S $\times 8$ [219]

Растворитель	Концентрация растворителя, объема, %	Концентрация оксизомасляной кислоты, M	Коэффициент разделения
Этиленгликоль	20	0,168	3,80
	40	0,120	4,10
Ацетон	20	0,160	4,00
	40	0,064	5,00
	60	0,032	4,35
Диметилцеллозольв	20	0,136	4,25
	40	0,056	4,45
	60	0,040	5,00
Глицерин	20	0,152	4,60
	40	0,112	3,90
Вода	100	0,176	3,22

Найдены условия отделения 200 мг Nd от $4 \cdot 10^{-10}$ г Pm¹⁴⁹ на катионите КУ-2 в NH₄⁺-форме с зернением 100—150 меш [180]. Вымывание Pm и Nd производилось 0,5%-ным раствором нитрилоксиуксусной кислоты при рН 5,9 и 8,0 соответственно.

Эффективность отделения Рm от соседних РЗЭ может быть увеличена при использовании смесей водных растворов α -оксизомасляной кислоты с ацетоном, этиленгликолем, диметилцеллозольвом, глицерином и разными спиртами (табл. 36) [219]. При увеличении содержания органических растворителей в растворе от 20 до 40% величина коэффициента разделения европия и прометия увеличивается (за исключением глицерина).

Анионный обмен

Трехвалентные РЗЭ, в том числе и прометий, не сорбируются анионитами из растворов HCl [73, 263, 570], HNO₃ [263, 292, 310, 492, 570], H₂SO₄ [214, 263, 374, 496], HF [309, 398], H₃PO₄ [321] и их смесей. Однако обнаружена сорбция Рm и других РЗЭ на анионите дауэкс-1 из растворов LiCl [359, 538] и NH₄SCN [538]. Зависимости K_d в этих системах от порядкового номера РЗЭ представлены кривыми 1 и 2 на рис. 73. Изучена сорбция Рm на анионите дауэкс-1 из растворов LiNO₃ [408, 409] (рис. 74) и Mg(NO₃)₂ [341]. Коэффициент распределения прометия сильно зависит от концентрации нитрата в водном растворе (табл. 37). Найдено, что коэффициенты распределения РЗЭ между анионитом дауэкс-1×8 в SO₄²⁻-форме и 0,01 M раствором K₂SO₄ непрерывно возрастают от La до Eu, а при дальнейшем увеличении порядкового номера снова уменьшаются [342].

Таблица 37

Коэффициенты распределения прометия в зависимости от концентрации LiNO₃ при 87° С (анионит дауэкс-1×8) [408]

Концентрация LiNO ₃ , M	log K_d	Концентрация LiNO ₃ , M	log K_d
2,7	0,3	5,2	0,75
3,7	0,55	7,5	1,4
4,5	0,65		

Изучена сорбция РЗЭ на анионите дауэкс-1×8 из водноспиртовых растворов HNO₃ [385]. Исследованы спирты: метанол, этанол, н.пропанол, изопропанол, н.бутанол, изобутанол и смесь амиловых спиртов. Установлено, что K_d увеличиваются с повышением концентрации спиртов и HNO₃ в их смеси, а также с понижением концентрации РЗЭ и с увеличением их ионных радиусов. Максимальная сорбция наблюдается при использовании пропанола. Особенно велика сорбция индикаторных количеств осколочных РЗЭ. Они избирательно поглощаются анионитом дауэкс-1×8 в NO₃⁻-форме из растворов концентрированной CH₃COOH с добавкой HNO₃ [381].

При анионообменном разделении РЗЭ скорость передвижения зоны $\bar{U}_{\text{зона}}$ прямо пропорциональна доле элемента α , находящейся в форме катиона, и скорости протекания раствора V :

$$\bar{U}_{\text{зона}} = V \cdot \alpha,$$

где

$$\alpha = \frac{[\text{Me}^{3+}]}{[\text{Me}^{3+}] + [\text{MeA}_m]^{3-m}}$$

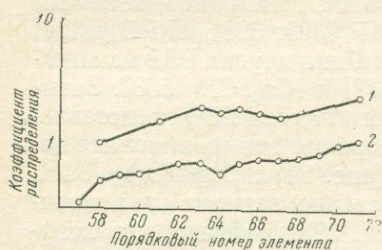


Рис. 73. Сорбция редкоземельных элементов на анионите дауэкс-1×8 [359, 538]

1 — 2 М раствор NH_4SCN , температура 93 °С;
2 — 10 М раствор LiCl , температура 82 °С

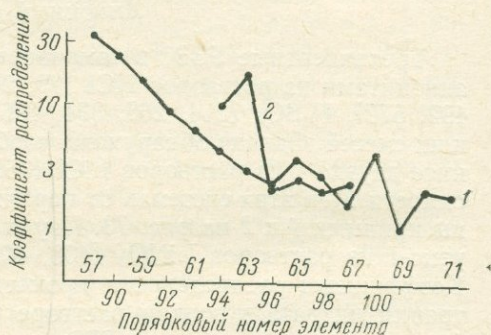


Рис. 74. Сорбция лантанидных и актинидных элементов на анионите дауэкс-1 из 5 М раствора LiNO_3 [538]

1 — лантаниды; 2 — актиниды

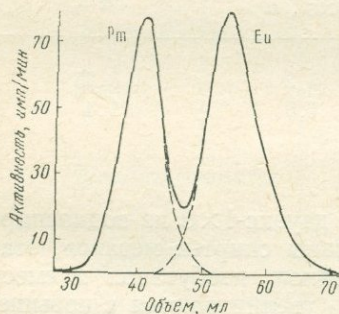


Рис. 75. Хроматографическое разделение прометия и европия на анионите дауэкс-А-1 (250—500 меш) [358]

Размеры колонки 149 × 3,0 мм. Элюент — 0,0125 М раствор лимонной кислоты (рН 2,1), содержащий 0,003 г-ион/л Cl^- . Температура ~20 °С.

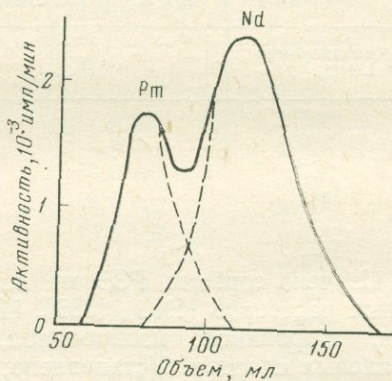


Рис. 76. Отделение индикаторных количеств прометия от 200 мг неодиима на анионите дауэкс-1×8 (200—400 меш) [341]

Размеры колонки 500 × 5,4 мм. Элюент — 2,2 М раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в 0,005 М HNO_3 . Скорость вымывания — 1 мл в 6 мин.

Из уравнения для константы устойчивости (β) комплексного соединения получаем: $\alpha = \frac{1}{1 + \beta [A^{k-}]^m}$

и тогда

$$\bar{U}_{\text{зо а}} = \frac{V}{1 + \beta [A^{k-}]^m}.$$

Порядок вымывания РЗЭ на анионитах обратный по сравнению с катионитами; благодаря этому обстоятельству найдены условия разделения Рm и Eu на анионите дауэкс-1 при вымывании 0,0125 М раствором лимонной кислоты с рН 2,1 [358] (рис. 75). Разделение индикаторных количеств прометия и 200 мг Nd осуществлено на анионите дауэкс-1×8 в NO_3^- -форме [341]. Вымывание производилось 2,2 М раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, содержащим 0,005 М HNO_3 . Как видно из рис. 76, прометий вымывается первым, что очень существенно для обнаружения Pm^{150} ($T_{1/2} = 2,7$ часа) в препаратах неодима. Производят сорбцию РЗЭ на анионите дауэкс 1×8 из смеси 90—95% н. пропанола или изопропанола и 10—5% 5 М HNO_3 ; при последующем промывании колонки смесью 90—95% метанола и 10—5% 5 М HNO_3 вымывается Y и все тяжелые РЗЭ. Элементы цериевой группы вымываются затем смесью 90—95% воды и 10—5% 5 М HNO_3 [375].

Распределительная хроматография

Преимущество метода распределительной хроматографии заключается в сочетании различий в коэффициентах распределения отдельных компонентов между двумя несмешивающимися растворителями с многократностью актов, в результате чего даже небольшие различия в коэффициентах распределения приводят к эффективному разделению. В качестве инертного носителя используются целлюлоза, силикагель, хроматографическая бумага, фторопласт, иониты и различные органические полимеры [59]. Методы распределительной хроматографии широко применяются для разделения осколочных РЗЭ. Особым преимуществом метода распределительной хроматографии по сравнению со всеми другими методами разделения РЗЭ, за исключением метода непрерывного электрофореза, является возможность отделения больших количеств одного элемента от чрезвычайно малых количеств соседних элементов.

Теория распределительной хроматографии (см. [14, 63, 186]), независимо от исходных допущений, дает следующее выражение для скорости движения максимума зоны поглощенного вещества по колонке:

$$R_f = \frac{B}{B_{\text{II}} + K_d B_{\text{H}}},$$

где R_f — подвижность, определяемая как смещение максимума

зоны поглощенного вещества по отношению к смещению фронта растворителя; B — сечение колонки; $B_{п}$ и $B_{н}$ — сечение подвижной и неподвижной фаз; K_d — коэффициент распределения вещества между неподвижной и подвижной фазами.

В случае, если разделение элементов методом распределительной хроматографии не осложняется сорбцией их инертным носителем, при разработке метода разделения используют данные по

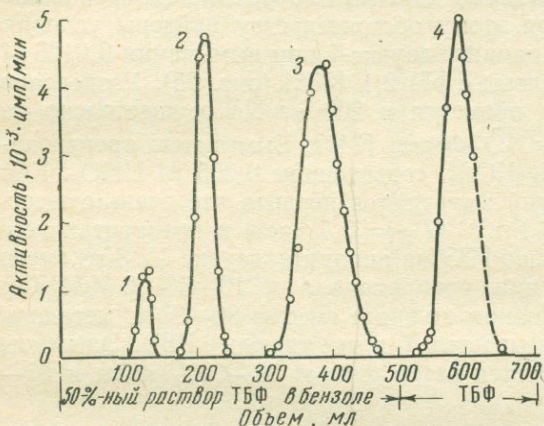


Рис. 77. Разделение Y , Eu , Pm и Ce методом распределительной хроматографии [193]

Неподвижная фаза — катионит КУ-2 (115—150 меш). Подвижный растворитель — ТБФ. Размер колонки 620×5 мм. Скорость вымывания $0,5$ — $1,0$ мл/см²·мин

экстракции. В работе [107] приведены методы расчета длины колонки и объема элюента, необходимых для достижения заданной степени разделения двух веществ.

Для разделения РЗЭ применяются три варианта метода распределительной хроматографии: 1-й вариант — разделение на колонках с инертным носителем, на котором сорбирована водная фаза (подвижная фаза — органический растворитель); 2-й вариант — разделение

на колонках, в которых неподвижная фаза содержит органический растворитель (подвижная фаза — водный раствор, содержащий разделяемые элементы); 3-й вариант — разделение с помощью метода бумажной хроматографии, осуществляемое на полоске хроматографической бумаги.

Распределительная хроматография на колонках. Описан метод [193] разделения Y , Eu , Pm и Ce , в котором в качестве носителя водной фазы использовались силикагель КСК и катионит КУ-2. Подвижной фазой служил ТБФ, насыщенный 12 М HCl . Наиболее эффективное разделение данной смеси достигнуто на колонке длиной 62 см и диаметром 5 мм, наполненной катионитом с зернением 115 — 150 меш (рис. 77).

В последние годы для отделения Pm от других РЗЭ получил широкое распространение метод распределительной хроматографии с обращенными фазами. Впервые этот метод был предложен для разделения РЗЭ в работе [517]. На рис. 78 представлена хроматограмма разделения Ce , Pm , Sm , Eu и Gd на колонке диаметром 3 мм,

содержащей 0,30 г гидрофобизированного силикагеля, предварительно обработанного 0,18 мл 100%-ного ТБФ. Вымывание РЗЭ производилось раствором 15,8 М HNO_3 . С помощью менее концентрированных растворов HNO_3 достигнуто более эффективное разделение элементов с порядковым номером более 61; так, отделение Рm от Sm достигнуто с помощью 15,1 М HNO_3 . Изменение скорости вымывания от 0,2 до 0,8 мл/см²·мин не оказывает влияния на эффективность разделения.

Метод разделения индикаторных количеств Се, Рг, Рm и Y на колонке объемом 3 см × 0,24 см², наполненной кизельгуром, гидрофобизированным дихлордиметилсиланом и обработанным очень чистой ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой, описан в работе [569]. Анализируемый раствор (0,05 М по HCl или HNO_3) пропускают через такую колонку, затем вымывают Се и Рг 0,3 М раствором HCl, которые на кривой вымывания образуют неперекрывающиеся максимумы; Рm вымывают 0,5 М раствором HCl и Y — 3 М раствором HCl. При скорости пропускания растворов 0,037 мл/мин время разделения составляет 2 часа. На колонке длиной 6 см и объемом 1,9 мл при температуре 70° С делят смесь всех осколочных РЗЭ, применяя для их вымывания растворы HCl при постепенном увеличении концентрации (0,14—3,8 М).

В работах [472—474] описан метод, основанный на поглощении анализируемой смеси РЗЭ в колонке сополимера поливинилхлорида с винилацетатом, пропитанного ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой, и последующем извлечении отдельных элементов растворами HClO_4 или HCl с постепенно возрастающей концентрацией. Коэффициенты разделения Nd — Рm и Рm — Sm в этих условиях соответственно равны 2,1 и 2,6 (HClO_4) и 1,9 и 2,3 в случае вымывания растворами HCl. Следует отметить, что разделение указанных элементов данным методом более эффективно по сравнению с ионообменным методом (см. стр. 151).

Разделение смеси Nd, Рm и Sm проведено с использованием в качестве неподвижной фазы смеси ди(2-этилгексил)фосфорной кис-

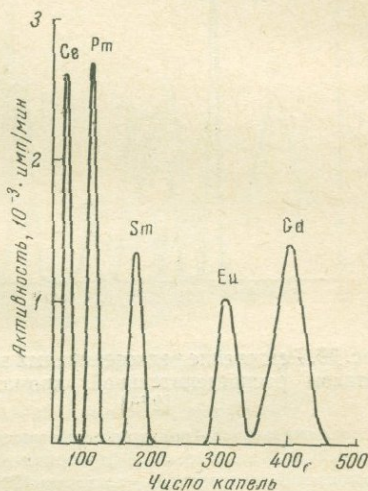


Рис. 78. Разделение редкоземельных элементов методом распределительной хроматографии [517]

Неподвижная фаза — силикагель, насыщенный ТБФ. Подвижный растворитель — 15,0 М HNO_3 . Размеры колонки 110 × 3 мм

лоты и толуола (1 : 1) на силикагеле с размером зерен 0,03—0,06 мм [250]. Вымывание производится растворами HCl различной концентрации со скоростью 0,5 мл/см²·мин при 40°С. Nd вымывается 0,21 М раствором HCl; Pm и Sm — 2,2 М HCl.

Для разделения смеси индикаторных количеств La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm и Eu в колонку с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, нанесенной на политрихлорфторэтилен, термостатированную при 85 ± 1°С, вводят 0,02 мл анализируемого раствора (0,1 М по HCl) и производят градиентное вымывание, повышая концентрацию HCl от 0,1 до 1,2 М [275]. Как видно из рис. 79, достигнуто четкое разделение элементов, за исключением пары Nd—Pr.

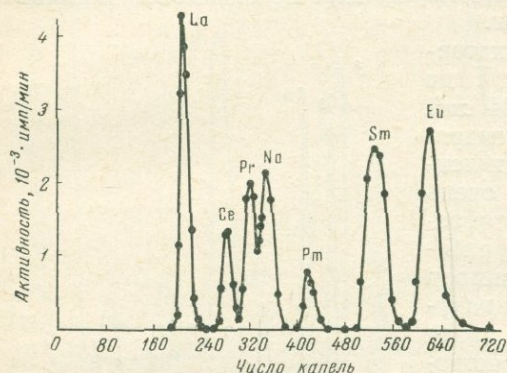


Рис. 79. Разделение редкоземельных элементов методом распределительной хроматографии [275]

Неподвижная фаза — политрихлорфторэтилен, насыщенный ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Подвижный растворитель — растворы HCl различной концентрации. Размеры колонки 100 × 2 мм. Скорость вымывания 0,025 мл/мин. Температура (85 ± 1)°С

фенилфосфорной кислоты [313] (рис. 80, а и б). В качестве подвижного растворителя использованы растворы HNO₃ и HCl. В колонку размером (30—100) × 3 мм помещали 0,36—0,4 г кизельгура, пропитанного неподвижным растворителем. Скорость подачи подвижной фазы 0,75 мл/см²·мин. Коэффициенты разделения пар Nd — Pm и Pm — Sm равны:

Неподвижный растворитель	Подвижный растворитель	Nd — Pm	Pm — Sm
Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота [522]	HCl	2,7	3,2
	HNO ₃	2,1	2,7
(2-Этилгексил)фенилфосфорная кислота [313]	HCl	2,8	3,6

Методом распределительной хроматографии с обращенными фазами осуществляется отделение ультрамалых количеств некоторых РЗЭ от больших количеств соседних элементов. Например, найдены

условия отделения индикаторных количеств Tb от 110 мг Eг [522], а в работе [388] осуществлено разделение индикаторных количеств Pm, Eu, Tb и 500 мг Eг на колонке длиной 10 см и диаметром 1 мм. В качестве неподвижного растворителя использована дибутилфосфорная кислота, а подвижным растворителем служила 5,1 М HNO₃.

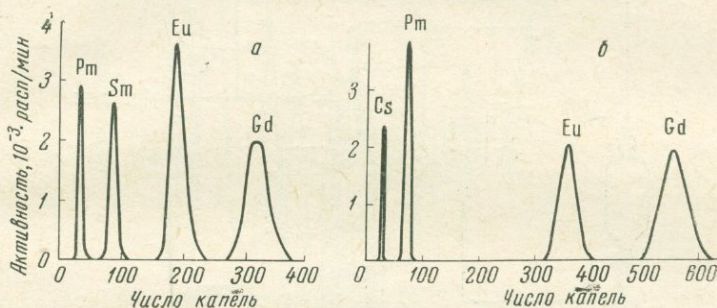


Рис. 80. Разделение редкоземельных элементов методом рас-
пределительной хроматографии [314, 522]

Неподвижная фаза: а — кизельгур, насыщенный 10%-ным раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в гексане; б — кизельгур, насыщенный 14%-ным раствором (2-этилгексил)фенилфосфорной кислоты в гексане. Подвижный растворитель: а — 0,39М HNO₃; б — 0,95 М HCl. Размеры колонок 100 × 3 мм (а) и 90 × 3 мм (б)

В работе [188] разработан метод отделения 2 г Eг, облученного протонами с энергией 660 Мэв, от радиоизотопов Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb и Dy на колонке, заполненной гидрофобизированным силикагелем, пропитанным ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Схема установки приведена на рис. 81.

Сорбент для заполнения колонки готовят из силикагеля квалификации «технический» (VEB Feinchemie Eisenach). После измельчения силикагеля отбирают фракцию 0,08—0,1 мм, высушивают при 120 °С и гидрофобизируют диметилдихлорсиланом. Для этого к 100 г силикагеля добавляют при энергичном перемешивании 40 мл (CH₃)₂Cl₂Si, избыток которого удаляют нагреванием силикагеля до 120 °С. Обработанный таким образом силикагель просеивают и пропитывают ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой из расчета 0,6 мл кислоты на 1 г силикагеля. Кислоту добавляют по каплям при тщательном перемешивании. Для удаления из пор сорбента воздуха заливают его водой и оставляют при 40 °С на 1 сутки при разрежении 10—15 мм рт. ст., создаваемом водоструйным насосом. Водную суспензию заливают в колонку на две трети ее объема и промывают последовательно 1—2 л 6 М и 0,1 М HCl. Дистанционное обслуживание колонки обеспечивается системой электромагнитных зажимов и стеклянных кранов. С их помощью загружают в верхнюю часть колонки исследуемый активный раствор, а затем подвижный растворитель — 2,9 М HCl. При пропуске первых 100 мл 2,9 М HCl вымывают легкие РЗЭ. Время, необходимое для их полного отделения от эрбия, равно 50 ± 10 мин., включая время, необходимое для подачи в колонку исходного раствора. Затем РЗЭ разделяют методом ионообменной хроматографии. Рис. 82 иллюстрирует эффективность отделения их от больших количеств эрбия.

Эффективное разделение смеси La, Ce, Pm и Eu проведено на фторопласте-4, пропитанном ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, градиентным вымыванием 0,2 М раствором HCl [116]. Введение в неподвижную органическую фазу элементов Lu и Zr (до 1%-ной концентрации) приводит к более четкому разделению легких РЗЭ.

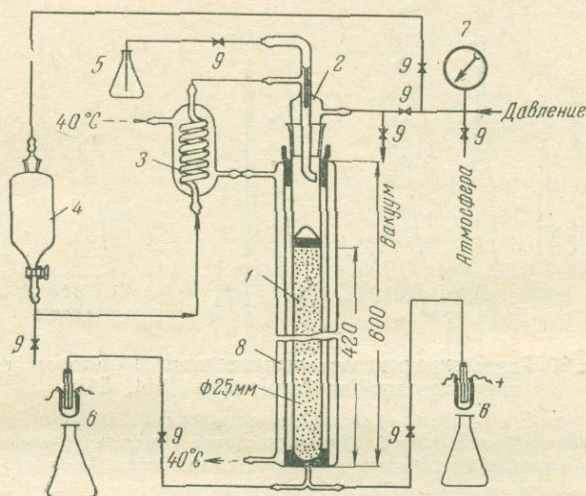


Рис. 81. Схема дистанционной установки для отделения 2 г зрбия от радионуклидов соседних элементов [188]

1 — колонка, высотой 600 мм и диаметром 25 мм; 2 — головка колонки; 3 — теплообменник; 4 — сосуд для элюирующего раствора; 5 — колба с активным раствором; 6 — датчик для отбора капель; 7 — регулятор давления; 8 — стеклянная рубашка для нагрева водой до 40°С; 9 — электромагнитные зажимы и стеклянные краны

В этом случае форма и положение пиков на хроматограмме одинаковы для индикаторных и весовых (до 5 мг) количеств редкоземельных элементов. В отсутствие маскирующих элементов увеличение количества элемента вызывает некоторое смещение выходного пика в сторону более раннего вымывания. Кроме того, в присутствии указанных элементов на качество разделения РЗЭ не оказывает влияние температура: даже при комнатной температуре достигается эффективное разделение.

Бумажная хроматография. В ряде работ [276, 395—397] описаны методы разделения осколочных РЗЭ на хроматографической бумаге с помощью спиртовых растворов HCl и HNO₃. Изучено влияние высокой концентрации метанола на селективность отделения различных элементов. В работе [393] описан метод отделения Pm¹⁴⁷ от осколочных Ce и Eu на хроматографической бумаге с помощью 2 М HCl, содержащей 10% этилового спирта (рис. 83).

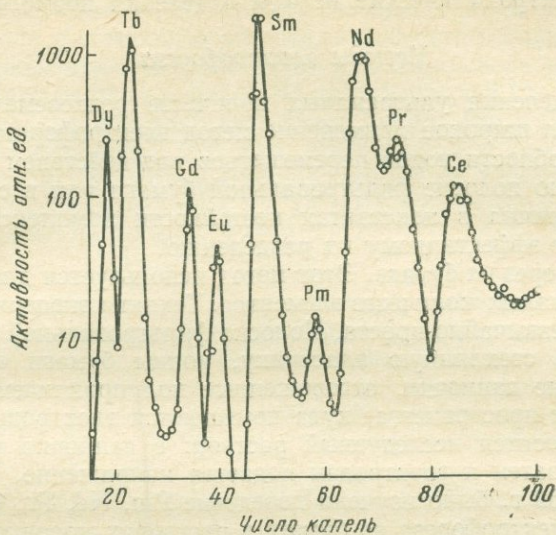


Рис. 82. Хроматографическое разделение радиоизотопов редкоземельных элементов после отделения эрбия, облученного протонами с энергией 660 Мэв, методом распределительной хроматографии. Катионит дауэкс-50×8 (12—15 меш) [188]

Размеры колонки (100 ÷ 120) × 2 мм. Элюент — 0,18 ÷ 0,5 М раствор α -оксинозасляной кислоты с pH 4,6. Температура ~20 °C

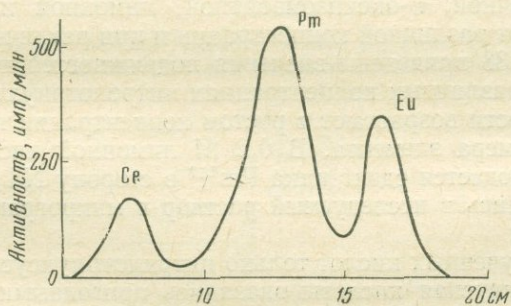


Рис. 83. Разделение осколочных Ce, Pm и Eu методом хроматографии на бумаге [393]

Подвижный растворитель — 2 М HCl, содержащая 10% этанола

Методы электрофореза

Для разделения ультрамалых количеств редкоземельных элементов нашел широкое применение метод электрофореза, основанный на способности ионов перемещаться под действием электрического поля по полоске фильтровальной бумаги или в слое наполнителя. Различия в константах нестойкости комплексных ионов способствуют эффективному их разделению.

Электрофорез на бумаге. Этот метод используется для быстрого разделения малых количеств элементов. Техника эксперимента этого метода чрезвычайно проста. Полоска фильтровальной бумаги помещается на стеклянную пластинку, концы бумаги опускаются в электродные ванночки, отгороженные полупроницаемыми перегородками от пространства, куда помещаются электроды. В центр полоски наносится исследуемый раствор; в ванночки наливается электролит, затем к электродам подается напряжение.

Еще в 1952 г. было изучено поведение Pm , Nd , Pg , Ce , Y и Sc в процессе электрофореза на бумаге в растворах молочной кислоты и винной кислоты, содержащей тартрат аммония [506]. Удалось разделить эти элементы при использовании в качестве электролита 0,1 М раствора молочной кислоты только на две подгруппы: Sc , Y , Nd и Ce , Pg , Pm . В электролите — 0,035 М винной кислоте, содержащей 0,015 М $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, прометий мигрирует в виде комплексного аниона.

Влияние природы комплексообразователя и рН электролита на эффективность разделения осколочных РЗЭ методом электрофореза детально изучили Кноблох и др. [66, 362, 377]. Были определены подвижности прометия и других РЗЭ в растворах нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной, 1,2-диаминциклогексантетрауксусной, молочной, α -оксиизомаляевой, лимонной и триоксиглutarовой кислот различной концентрации и при различных рН (2,0—6,5). В табл. 38 приведены значения подвижностей ионов Pm , Ce , Pg и Eu при различных концентрациях нитрилотриуксусной кислоты. Подвижности возрастают с ростом концентрации кислоты и порядкового номера элемента. В 0,2 М лимонной кислоте при рН 2,2—3,0 наблюдается сдвиг пика Pm^{147} в сторону Nd или Sm , когда они вводились в исследуемый раствор в микрограммовых количествах.

Из всех изученных кислот только нитрилотриуксусная и этилендиаминтетрауксусная кислоты оказались пригодными для быстрого разделения легких РЗЭ. Например, в 0,002 М растворе нитрилотриуксусной кислоты с рН 2,59 при падении потенциала 310 в/см за 5 мин. достигнуто четкое разделение смеси Ce^{144} , Pm^{147} и $Eu^{152,154}$. В связи с тем, что ЭДТА образует с редкоземельными элементами очень прочные комплексы, автор [66] предлагает вводить в элект-

ролит для понижения концентрации свободных ионов этой кислоты катион металла, у которого константа нестойкости комплекса с ЭДТА близка соответствующим константам для комплексов разделяемых катионов. Так, например, в 0,00043 М растворе ЭДТА, содержащем 0,0013 М LaCl₃, можно разделить смесь Ce, Pг, Pm и Eu за 3 мин. при падении потенциала 250 в/см. Эффективность такого разделения видна из рис. 84. При использовании 0,2 М лимонной кислоты с рН 2,6 удалось разделить La, Ce, Pг и Pm при падении потенциала 81,4 в/см только за 30 мин. [382].

Таблица 38

Подвижности ионов Pm, Ce, Pг и Eu в растворах нитрилтриуксусной кислоты [66]

Концентрация нитрилтриуксусной кислоты, М	Подвижность, см ² /сек·в			
	Ce	Pг	Pm	Eu
0,0005	0,24	0,48	0,80	1,44
0,001	0,40	0,67	1,20	2,00
0,002	0,42	0,78	1,85	2,75
0,004	0,82	1,25	2,40	3,0
0,008	1,08	1,84	2,90	3,40
0,012	1,64	2,35	3,15	3,60

Данные по электрофорезу ионов Pm¹⁴⁷ и Ce¹⁴⁴ в растворах винной кислоты представлены в табл. 39. Максимальные различия наблюдаются в 0,100 М растворе винной кислоты с рН ~3,0.

Таблица 39

Влияние концентрации винной кислоты и рН раствора на длину пробега ионов Pm¹⁴⁷ и Ce¹⁴⁴ за 30 мин. при падении потенциала 81,4 в/см [362]

Концентрация винной кислоты, М	рН	Длина пробега, мм		Концентрация винной кислоты, М	рН	Длина пробега, мм	
		Pm ¹⁴⁷	Ce ¹⁴⁴			Pm ¹⁴⁷	Ce ¹⁴⁴
0,025	3,0	+12,0	-30,0	0,100	2,4	-113,0	-148,0
0,050	3,0	+10,0	-28,0	0,100	2,6	-61,5	-99,0
0,075	3,0	+25,0	-21,0	0,100	2,8	-8,0	-43,5
0,100	3,0	+48,0	+3,0	0,100	3,0	+48,5	+3,0
0,125	3,0	+93,0	+55,0	0,100	3,4	+157,0	+119,0
0,100	2,2	-189,0	-226,0	0,100	3,6	+205,0	+172,0

В этих условиях действительно получено четкое разделение Ce^{144} , Pm^{147} и Y^{91} за 30 мин., а также смеси осколочных La, Ce, Pm, Pr и Y за 45 мин.

Фокусирующий электрофорез. Метод предложен Шумахером [508]. В этом методе разделяемая смесь поступает на середину листа фильтровальной бумаги; в катодное пространство вводят аммонийные соли комплексообразующих веществ, а в анодное — HCl ,

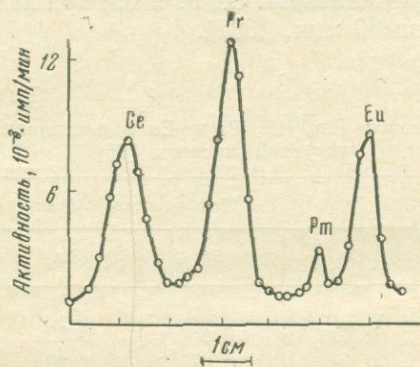


Рис. 84. Разделение редкоземельных элементов методом электрофореза на бумаге [66]

Электролит — $4,3 \cdot 10^{-4}$ M раствор ЭДТА, содержащий $1,3 \cdot 10^{-3}$ M LaCl_3 . Падающее потенциала 250 в/см

HNO_3 или HClO_4 . При встрече потоков солей комплексообразователей и кислот по длине бумажной полосы создаются области с различными pH и концентрациями комплексообразующего аниона и соответственно им зоны комплексов различной устойчивости. Разделяемые катионы постепенно «фиксируются» в тонкие линии в местах, определяемых изоэлектрическими точками соответствующих комплексов.

Наилучшие результаты при фокусирующем электрофорезе осколочных РЗЭ получаются при использовании 0,1 M лимонной кислоты в качестве комплексообразующего вещества и 0,01 M HCl в качестве декомплексующего. Разделение проводилось на фильтровальной бумаге Toyo Roshi № 50 при напряжении 1000 в на 30 см и продолжительности 30 мин. Попытка разделить смесь Ce^{144} , Pm^{147} и Nd^{147} методом фокусирующего электрофореза в растворах нитрилтриуксусной и соляной кислот при падении потенциала 16 в/см за 20 мин. не привела к отделению Pm от Nd; удалось отделить только Ce [362].

Непрерывный электрофорез. Метод непрерывного электрофореза заключается в наложении электрического поля под прямым углом

к потоку электролита, протекающего обычно сквозь пористый наполнитель — бумагу или кварц. Разделяемая смесь непрерывно поступает на узкий участок наполнителя. По мере прохождения через пористую среду каждый из компонентов смеси образует свою «дорожку», угол наклона которой обусловлен величиной подвижности иона и скоростью протекания электролита. Предложен также прибор без стабилизирующего носителя, состоящий из двух

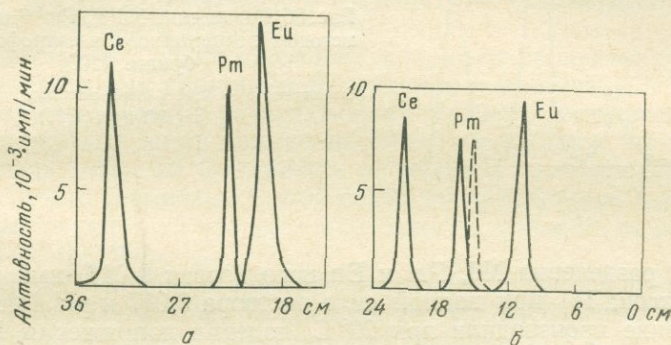


Рис. 85. Разделение Ce, Pm и Eu методом непрерывного электрофореза на бумаге [226]

Электролит: а — 0,7 М раствор винной кислоты; б — 0,7 М раствор α -гидрооксизомаляной кислоты (рН 2,2). Падение потенциала 90 в/см; сила тока 5 ма

параллельных стеклянных пластин, вставленных в рамку из плексигласа [66]. Этот прибор позволяет применять большие скорости течения раствора и большие величины падения потенциала, что значительно сокращает время разделения элементов.

В работе [226] найдены условия отделения прометия от больших количеств соседних элементов методом непрерывного электрофореза. На рис. 85 (а и б) приведены хроматограммы, полученные при разделении смесей, в которых отношение содержания Eu: Pm и Ce: Pm составляло $10^3 : 1$, в растворах 0,7 М винной кислоты и 0,7 М α -оксизомаляной кислоты с рН 2,2 при падении напряжения 90 в/см и силе тока 5 ма. Время разделения 30 мин. Этот метод применен также для отделения Pm от больших количеств Nd при их соотношении $1 : 10^6$.

В работе [198] проведено разделение смеси La, Ce, Pm, Eu и Y в плексигласовой ячейке высотой 300 мм, длиной 264 мм и шириной 10 мм. Внутренняя рабочая часть ячейки заполнена кварцевым порошком (диаметр частиц около 0,15 мм). С помощью перистальтической помпы с синхронным мотором поддерживается постоянная скорость движения электролита в ячейке, равная 5—12 мл/час·см². Платиновые электроды отделены от рабочего пространства полупроницаемыми мембранами. Наиболее четкое разде-

ление элементов происходит в 0,6%-ном растворе лимонной кислоты с рН 2,8 при падении напряжения 23 в/см и линейной скорости движения раствора 0,26 см/мин.

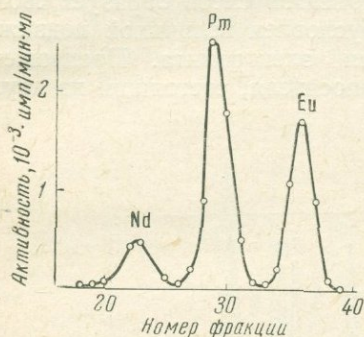


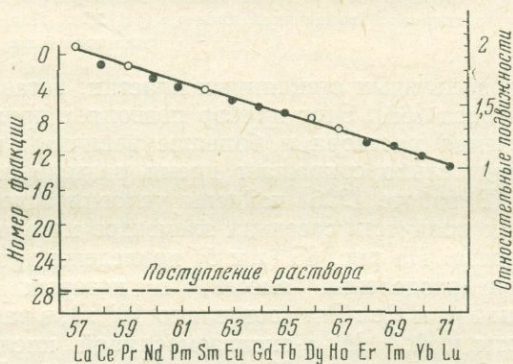
Рис. 86. Разделение Nd^{147} , Pm^{147} и $Eu^{152,154}$ методом непрерывного электрофореза на бумаге [200]

Электролит — 0,01%-ный раствор комплексона III (рН 1,88)

Для разделения Nd, Pm и Eu использован 0,01%-ный раствор комплексона III при ионной силе раствора 0,017 и рН 1,88 [200]. Разделение производили при 20° С, падении напряжения 9,2 в/см и скорости поступления раствора 2,5 мл/час. Время разделения составляло 86 мин. (рис. 86).

Рис. 87. Относительные подвижности редкоземельных элементов и положение пика на кривой их распределения [482]

● — радиоактивные элементы; ○ — стабильные элементы



Изучалась возможность разделения смеси Ce^{144} , Pm^{147} , Tb^{160} , Er^{169} и Lu^{177} в 0,05 М молочной кислоте [379, 482]. Разделение проводили на бумаге Munktell № 20/250 при падении потенциала 15,4 в/см, силе тока 40 ма и скорости поступления исследуемого раствора 0,12 мл/час. Время разделения 30 мин. На рис. 87 приведена зависимость относительной подвижности РЗЭ и положение пика на кривой их распределения от Z [482]. Удалось отделить Pm^{147} от микроколичеств Nd и Sm в лимонной кислоте на бумаге Ватман № 3МН при напряжении 200 в и силе тока 100 ма [393].

Электролиз на ртутном катоде. Высокое перенапряжение водорода на ртутном катоде позволяет осуществлять восстановление редкоземельных элементов — Eu, Yb и Sm до двухвалентного состояния и выделять их в виде амальгам при электролизе из растворов, содержащих комплексообразующие адденды [157—159, 416]. Найдено, что степень выделения уменьшается в ряду $Yb > Eu > Sm$; эта закономерность соответствует устойчивости двухвалентного состояния этих элементов.

При изучении условий отделения самария от продуктов его расщепления быстрыми протонами Лаврухиной и Колесовым в 1959 г. был обнаружен переход радиоактивного прометия совместно с самарием в ртутный катод при высоких плотностях тока, что указывало, по-видимому, на способность прометия к восстановлению до двухвалентного состояния. С этой целью было проведено детальное исследование кинетики процесса выделения Ce, Pm и Sm на ртутном катоде [86, 89, 90].

Электролиз проводили в сосуде типа делительной воронки с рубашкой для охлаждения. В качестве катода использовали 200 г очищенной ртути, поверхность которой составляла $10,6 \text{ см}^2$; анодом служила спираль из платиновой проволоки длиной 25 см и диаметром 0,8 мм. Опыты проводили при следующих постоянных условиях: объем электролита 10 мл, pH 5,9, температура от 0 до $+2^\circ \text{C}$, скорость перемешивания раствора и ртути 500 об/мин, напряжение 10—12 в, концентрации ионов K^+ — 0,35 г-ион/л, ионов CH_3COO^- — 0,174 г-ион/л, ионов $C_6H_5O_7^{3-}$ — 0,116 г-ион/л, ионов Sm^{3+} — $5,8 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л, ионов Pm^{3+} — $1 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л. После окончания электролиза ртуть промывали водой, а затем 6 M раствором HCl извлекали РЗЭ.

Исследовалось влияние катодной плотности тока, продолжительности электролиза, природы щелочных металлов и концентрации самария на степень перехода Sm, Pm и Ce в ртутный катод. Данные опытов представлены в табл. 40 и на рис. 88.

На степень выделения самария заметное влияние оказывает величина плотности тока в интервале от 25 до 75 ма/см^2 ; при дальнейшем ее увеличении количество самария, перешедшего в амальгаму, меняется незначительно. При плотности тока 100 ма/см^2 основное количество самария (до 95%) выделяется уже в течение первых 30 мин. (кривая 1 рис. 88). Замена в электролите соли калия на соль лития оказывает незначительное влияние на характер зависимости степени выделения самария от времени. На степень выделения прометия и церия все указанные выше факторы оказывают существенное влияние. Наблюдается переход прометия в амальгаму только при плотности тока свыше 75 ма/см^2 , но даже при плотности тока 100 ма/см^2 прометий начинает выделяться на ртутном катоде лишь через 30 мин. после начала электролиза, когда основное количество самария уже перешло в амальгаму. К этому моменту

Электролитическое выделение Sm, Pm и Ce из ацетатно-цитратных растворов [90]

Состав растворов: 0,116 М К₃Cit, 0,174 М СН₃COOK, ~1·10⁻⁹ М Pm¹⁴⁷ и ~1·10⁻¹² М Ce¹⁴⁴

Элемент	Концентрация Sm, М·10 ³	Время электролиза, мин.	Плотность тока, мА/см ²	Найдено, %		
				Sm (в растворе)	в амальгаме	
					Pm	Ce
Pm ¹⁴⁷	53	90	25	10,5	0	—
	53	90	50	5,7	0	—
	53	90	75	3,2	51,6	—
	53	90	100	2,8	83,0	—
	53 *	90	75	5,6	0	—
	53 *	90	100	2,1	0,1	—
	53 *	90	150	2,4	3,6	—
	50	15	100	35,0	—	—
	50	30	100	4,6	0,1	—
Pm ¹⁴⁷ (Ce ¹⁴⁴)	50	45	100	3,6	8,1	33,7
	50	60	100	2,3	41,4	—
	50	90	100	3,0	83,5	85,0
Ce ¹⁴⁴	50 **	90	100	—	—	94,5
	50	60	100	—	—	0
Yb + Pm ¹⁴⁷	51 (Yb)	90	100	—	86,5	—
Pm ¹⁴⁷ (Ce ¹⁴⁴)		90 (60)	100 (150)	—	0	0
Pm ¹⁴⁷ ***		90	150	—	72	—
	53	60	100	0,3	96,8	—

* В процессе электролиза добавлено 0,1 М К₃Cit.** Концентрация церия 3,6·10⁻⁸ М.

*** В присутствии цитрата лития.

образуется смешанная амальгама самария и калия, содержащая, как показали опыты, 94% Sm и 40% K от первоначального их содержания в растворе. Вычисленный потенциал этой амальгамы, равный — 2,11 в отн. насыщенного каломельного электрода (без поправки на температурный коэффициент), соответствует началу выделения прометия. Влияние наличия в электролите других РЗЭ исследовалось на примере Yb и La. Оказалось, что прометий переходит в ртуть только в присутствии РЗЭ, имеющих устойчивое двухвалентное состояние. В отсутствие РЗЭ или при малой их концентрации прометий практически полностью остается в растворе. В определенных условиях электролиза прометий переходит в ртутный катод даже при 10⁸-кратном избытке комплексобразующего адденда. Пред-

ставляет интерес и тот факт, что при дополнительном введении в процессе электролиза цитрата калия прометий полностью остается в растворе (кривая 3, рис. 88), между тем как самарий выделяется почти количественно. Это различие в поведении Pm и Sm использовано для их разделения.

Для установления влияния природы щелочного металла на электролитическое выделение прометия были проведены опыты с цитратом лития. Оказалось, что в этом случае уже через 30 мин. электролиза 58% прометия переходит в ртутный катод, в то время как в присутствии ионов калия даже через 45 мин. электролиза выделяется только 8% прометия. Кроме того, при электролизе растворов, содержащих ионы лития, наблюдается выделение прометия в отсутствие самария, а также и при дополнительном введении цитрата лития. Результаты, представленные в табл. 40, показывают, что поведение церия аналогично поведению прометия. Церий также выделяется на ртутном катоде (в присутствии цитрата калия) только при наличии в электролите самария. Концентрация церия в интервале от $5 \cdot 10^{-12}$ до $3,6 \cdot 10^{-5}$ М не оказывает существенного влияния на степень его выделения.

Получены данные по выделению Pm^{147} и при низких плотностях тока [8, 183, 202—205]. Опыты проводились при следующих условиях: напряжение на электролитической ванне 9 в, плотность тока $3,98 \text{ ма/см}^2$, количество ртути 177 г, температура 30°C , объем исследуемого раствора 15 мл, рН раствора 7,0; концентрация цитрат-иона $1,3 \cdot 10^{-3}$ М, концентрация карбоната щелочного металла $6,95 \cdot 10^{-2}$ М, продолжительность электролиза 60 мин. Ниже приведены данные по выделению Pm^{147} на ртутном катоде из растворов, содержащих карбонаты щелочных металлов [203]:

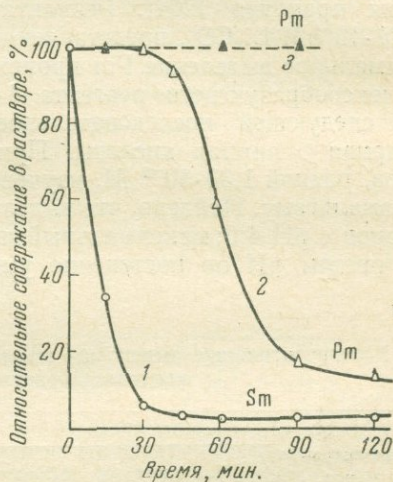


Рис. 88. Электролитическое выделение самария (1) и прометия (2, 3) [89]

Кривая 3 получена при добавлении цитрата калия во время опыта

Щелочной металл	Степень выделения Pm^{147} , %
Li_2CO_3	84,3
K_2CO_3	12,7
CS_2CO_3	8,0
Na_2CO_3	2,0

Выделение Pm^{147} на ртутном катоде уменьшается в ряду $Li > K > Cs > Na$ в зависимости от величины разности потенциалов между щелочным металлом и прометием, входящими в состав соответствующих амальгам.

В этих же условиях электролиза изучено влияние природы комплексобразующего аниона и его концентрации на степень выделения прометия [204]. Результаты опытов при рН 7 в растворе $2,1 \cdot 10^{-1} M Li_2CO_3$, представленные в табл. 41, показывают, что максимальное выделение Pm происходит в области концентрации комплексобразующего реагента $4 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-3} M$ и уменьшается в следующей последовательности: молочная $>$ лимонная $>$ янтарная $>$ винная кислоты. При постоянной концентрации аддендов, равной $1,33 \cdot 10^{-3} M$, изучено влияние рН на переход прометия в амальгаму. Найдено, что выделение Pm начинается только из растворов с рН 4,0; максимальный выход достигается в области рН 6÷8, с ростом рН он постепенно уменьшается.

Таблица 41

Электролитическое выделение прометия на ртутном катоде в присутствии комплексобразующих реагентов [204]

Концентрация адденда, М	Выделение Pm , %			
	Лимонная кислота	Молочная кислота	Янтарная кислота	Винная кислота
$6,66 \cdot 10^{-5}$	$65,0 \pm 8,5$	$62,0 \pm 9,0$	$68,0 \pm 8,7$	$38,0 \pm 10,1$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$69,4 \pm 7,5$	$63,0 \pm 8,5$	$68,5 \pm 8,5$	$63,7 \pm 8,5$
$4,0 \cdot 10^{-4}$	$75,7 \pm 6,1$	$65,0 \pm 8,5$	$76,2 \pm 7,8$	$65,5 \pm 8,2$
$2,0 \cdot 10^{-3}$	$85,6 \pm 5,2$	$78,6 \pm 7,0$	$70,0 \pm 8,2$	$55,8 \pm 9,6$
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$85,5 \pm 5,3$	$90,7 \pm 5,5$	$66,5 \pm 8,1$	$45,5 \pm 10,1$
$6,6 \cdot 10^{-3}$	$72,0 \pm 7,0$	$80,5 \pm 6,5$	$64,9 \pm 8,9$	$23,5 \pm 11,1$
$1,33 \cdot 10^{-2}$	$69,5 \pm 7,2$	$80,5 \pm 6,4$	$63,2 \pm 9,0$	$18,6 \pm 12,2$

Степень выделения Pm растет во времени, достигая максимума через 60—80 мин. после начала электролиза. Влияние других факторов на выход прометия изучено на примере выделения его из $4 \cdot 10^{-3} M$ раствора молочной кислоты с рН 7,0. С увеличением концентрации Li_2CO_3 от $9,9 \cdot 10^{-2}$ до $8,54 \cdot 10^{-2} M$ выход Pm уменьшается от $87,0 \pm 4,1$ до $57,6 \pm 7,0\%$. Наоборот, увеличение плотности тока от 0,5 до $6,70 \text{ ма/см}^2$ приводит к увеличению выхода Pm от $39,6 \pm 9,1$ до $90,0 \pm 3,0\%$. Показано, что увеличение температуры от 20 до 40 °С не оказывает влияния на степень выделения прометия, при более высоких температурах (60—70 °С) она увеличивается.

Оптимальные условия электролитического выделения прометия следующие: плотность тока 5 ма/см^2 , температура 70° С, объем ра-

створа 10 мл, pH 7,0, концентрация молочной кислоты $4 \cdot 10^{-3}$ М, концентрация Li_2CO_3 $4,5 \cdot 10^{-3}$ М. В этих условиях через 55 мин. после начала электролиза выделяется 99% прометия.

В работах [194, 195] проведено электролитическое отделение на ртутном катоде Рг от Pm^{147} и Nd. Празеодим почти полностью переходит в амальгаму, а прометий и неодим остаются в растворе при следующих условиях: концентрация цитрат-ионов 0,34 М, плотность тока $7,7 \text{ ма/см}^2$, время электролиза 60 мин., температура 20°C . Коэффициент разделения достигает 60 и не зависит от соотношений концентраций разделяемых элементов.

Предложен метод отделения Pm^{147} и Nd от Sm [195], основанный на электролитическом выделении Sm из раствора 1,34 М тартрата лития при плотности тока $15,5 \text{ ма/см}^2$ и 20°C . Время электролиза составляет 60 мин. В этих условиях Sm (при его концентрации 0,02—0,04 М) количественно переходит в амальгаму. Степень выделения Pm^{147} и Nd на ртутном катоде составляет 1—2%.

Лаврухиной и Колесовым предложен метод отделения больших количеств облученного самария от радиоактивных РЗЭ, в том числе и прометия [84, 85]. Была изучена зависимость степени выделения Sm от его содержания в электролите. Опыты проводились по методике, описанной на стр. 171. Как видно из рис. 89, степень перехода самария при постоянной концентрации комплексообразующих аддендов практически не изменяется в области концентрации ионов Sm^{3+} , равной $6 \cdot 10^{-3}$ — $6 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л; при уменьшении его содержания выход несколько снижается и остается постоянным при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л Sm^{3+} . При увеличении содержания самария от $1,2 \cdot 10^{-1}$ до $5,8 \cdot 10^{-1}$ М его выделение резко снижается (от 94 до 24%). При больших количествах Sm даже после 10-кратной смены ртути удается выделить только 77,3% самария. Сравнение данных табл. 40 и 42 показывает, что при увеличении поверхности катода от 10,6 до $28,2 \text{ см}^2$ резко возрастает выделение самария (до 99,6%) при двукратном сокращении времени электролиза; а в электролизере с поверхностью катода 44 см^2 (введено 900 г ртути) уже в течение 1 часа при двукратной смене ртути и катод-

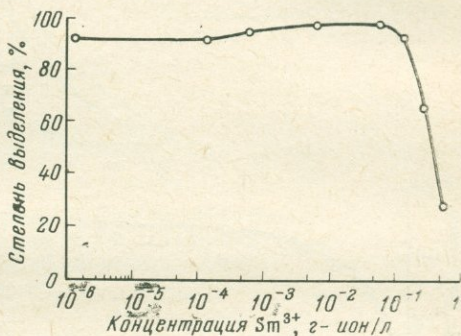


Рис. 89. Влияние концентрации самария на его электролитическое выделение на ртутном катоде [85]

В области концентраций $1,2 \cdot 10^{-6}$ — $5,8 \cdot 10^{-2}$ М Sm концентрация цитрата калия равна $\sim 0,1$ М. При дальнейшем увеличении концентрации самария возрастало и количество цитрата калия, но молярное отношение $\text{Sm}^{3+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$ всегда составляло 0,5

ной плотности тока 100 ма/см^2 выделяется свыше 99% самария. Опыты по отделению 2 г Sm_2O_3 показывают, что двукратной сменой ртути удастся отделить 82,3% самария, а четырехкратной (продолжительность электролиза 2 часа) — 99,4%. Переход ультрамалых количеств Рт и других РЗЭ в ртутный катод можно предотвратить, если в процессе электролиза проводить периодическую смену ртути (см. табл. 42) или добавление цитрата калия (см. кривую 3 рис. 88).

Таблица 42

Электролитическое отделение самария от прометия на ртутном катоде [84]
Поверхность катода $28,2 \text{ см}^2$, плотность тока 100 ма/см^2 , объем раствора 20 мл, рН 5,8—6,0. Введено 1000 мг Sm_2O_3

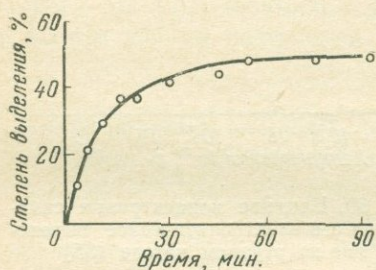


Рис. 90. Электролитическое выделение прометия на платиновом аноде [404]

Число смен ртути	Найдено в амальгаме, %	
	Sm	Pm
1	35,1	0,015
2	71,1	0,035
3	93,4	0,052
4	99,2	0,102
5	99,6	0,122

Для отделения Pm^{147} от Lu^{177} и других элементов иттриевой группы электролиз проводят из $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора цитрата аммония с рН 7,0, содержащего $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ лития при плотности тока $6,1 \text{ ма/см}^2$ и температуре 35°C [205].

Изучалось электролитическое выделение прометия на платиновом аноде [404]. На рис. 90 приведены кривые выделения Pm^{147} из $0,001 \text{ M HNO}_3$ в зависимости от времени. Удалось отделить Pm^{147} от Ce^{144} с помощью анодной поляризации колонки, наполненной порошкообразной платиной [403].

Электролитическое отделение прометия без применения внешней ЭДС. Изучено выделение As и редкоземельных элементов на амальгаме лития из цитратных растворов при различных рН [249]. Данные, приведенные на рис. 91, показывают значительное различие в степени выделения As, Sm и других РЗЭ. Несмотря на небольшие различия в поведении Рт и Gd, найдены условия для их разделения извлечением насыщенной амальгамой лития из цитратных растворов [452]. Степень извлечения в значительной степени зависит от концентрации прометия и уменьшается с увеличением содержания

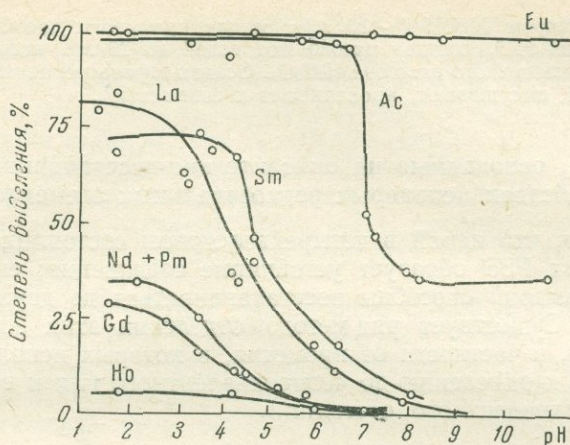


Рис. 91. Электролитическое выделение редкоземельных элементов на амальгаме лития из ацетатных растворов в зависимости от pH раствора [249]

цитрат-ионов в растворе. Гадолиний при концентрации до 0,1 М не влияет на извлечение прометия, но при более высоких его концентрациях степень извлечения прометия снижается.

Отделение прометия осажждением неорганическими реагентами

Методы осаждения используются для отделения прометия от Y и некоторых редкоземельных элементов. Разработан метод отделения Pm^{147} от $\text{Y}^{90,91}$ из растворов продуктов деления урана большой выдержки, основанный на осаждении Pm^{147} (Sm и Nd) в виде иодата [481].

К анализируемой пробе прибавляют 1 мл раствора носителей Nd и Sm (по 10 мг/мл, считая на оксалаты), 1 мл раствора церия, 8 мл конц. HNO_3 , ~ 100 мг NaBrO_3 и 10 мл 0,35 М HJO_3 . Нагревают для полного окисления Ce, охлаждают 2—3 мин. в ледяной бане и центрифугируют осадок $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$. К раствору прибавляют 5 капель раствора ZrOCl_2 (10 г ZrOCl_2 в 1 л воды), охлаждают 2—3 мин. в ледяной бане и отделяют осадок $\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$. Раствор охлаждают в ледяной бане, осторожно вводят избыток 19 М раствора NaOH (~ 10 мл), свободного от ионов CO_3^{2-} , затем центрифугируют. Осадок растворяют в минимальном количестве 6 М HCl , вводят 0,1 мл суспензии талька (1 г порошка талька в 1 л воды) и 2 мл этиленгликоля; раствор нейтрализуют разбавленным раствором NaOH , разбавляют водой до 20 мл и вводят 1 мл конц. HNO_3 . Затем раствор охлаждают в ледяной бане ~ 3 мин., вводят 10-кратный по отношению к весу Nd и Sm избыток твердой HJO_4 , центрифугируют, к осадку добавляют 20 мл промывного раствора (42,8 г KJO_3 растворяют в 1 л 0,8 М раствора HNO_3), нагревают почти до кипения, охлаждают в ледяной бане, центрифугируют и повторяют промывание осадка. Осадок растворяют в разбавленной HCl , разбавляют водой до ~ 15 мл, осаждают гидрокси-

си 12 М раствором NaOH (~ 10 мл); осадок промывают водой, растворяют в разбавленной HCl, раствор разбавляют водой до 20 мл, нагревают и вводят ~20 мл насыщенного раствора H₂C₂O₄. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Методы, основанные на окислительно-восстановительных свойствах некоторых редкоземельных элементов

Известно, что церий в четырехвалентном состоянии в отличие от остальных РЗЭ образует устойчивые соединения; европий, иттербий и самарий способны восстанавливаться до двухвалентного состояния. Существует ряд методов отделения этих элементов от других РЗЭ, в частности от прометия, в которых используется их способность к окислению до четырехвалентного или к восстановлению до двухвалентного состояния.

Отделение европия

Отделение европия основано на резком отличии в поведении двух- и трехвалентных катионов при экстракции фосфорорганическими кислотами [364]. В работе [114] описан метод отделения больших количеств европия от соседних РЗЭ на хроматографической колонке [размером (8 ÷ 9) × (50 ÷ 70) мм] фторопласта-4. Колонку промывали ди-н.октилфосфорной кислотой, а затем 0,2 М раствором HCl. Смесь редкоземельных элементов в растворе 3 М по NH₄Cl и 0,2 М по HCl пропускали вначале через редуктор Джонса, наполненный амальгамированной цинковой стружкой для восстановления европия до Eu²⁺. Затем раствор поступал в хроматографическую колонку, соединенную с редуктором. Редуктор промывали несколькими порциями 3 М раствора NH₄Cl в 0,2 М HCl, затем отделяли его от хроматографической колонки и последнюю промывали 11 М раствором HCl. Такой же принцип положен в основу метода отделения европия от всех радиоизотопов РЗЭ, образующихся при облучении тербия протонами с энергией 660 Мэв [117].

Отделение церия

Для отделения церия от прометия и других РЗЭ производят окисление его до Ce (IV) различными окислителями [20, 22, 65, 106, 122, 324, 331, 354]. Наиболее часто для этой цели применяют висмутат натрия [65, 79, 92, 93] и озон [20, 22, 106]. В последнем случае исследуемый раствор не загрязняется посторонними ионами. Обычно применяется осаждение иодата церия (IV) из 4 М HNO₃ [79, 469, 486, 526]. После окисления церия бромной кислотой иодат церия (IV) осаждается при добавлении иодата калия. При переосаждении осадка степень соосаждения осколочных РЗЭ не превышает 0,1%. Таким путем прометий отделяли от церия, на-

пример, при анализе морской воды [536]. Предложен также метод отделения Ce (IV) от PЗЭ и тория путем переосаждения периодата церия [556]. Осаждение производят насыщенным раствором периодата калия из 20%-ного (по объему) раствора HNO₃. Раствор с осадком кипятят на водяной бане 10—15 мин. Осадок после высушивания при 100—110° С имеет формулу CeH₂JO₆ · H₂O.

Четырехвалентный церий отделяют и в виде нерастворимых осадков гидроокисей и основной соли [427], фосфата и иодата [190, 285, 565], смешанного аммонийгексанитрата [519] и других соединений [157, 526].

Экстракционные методы. Наилучшим способом отделения церия от остальных PЗЭ и других элементов является экстракция его органическими растворителями в четырехвалентном состоянии из азотнокислых растворов. Наиболее часто для этой цели применяется диэтиловый эфир [20—22, 65, 96, 247, 361]. Экстракция H₂[Ce(NO₃)₆] наиболее эффективна из 6—8 М HNO₃ [66, 106]. В области концентраций $1 \cdot 10^{-11} \div 1 \cdot 10^{-2}$ г Ce/мл экстракция церия постоянна, при более высоких концентрациях она снижается, по-видимому, за счет образования полиядерных частиц в водной фазе [96]. Из данных табл. 24 (стр. 120) видно, что прометий почти не экстрагируется диэтиловым эфиром, в то время как церий извлекается на 98% [93].

Таблица 43

Коэффициенты распределения некоторых PЗЭ при экстракции нитрометаном [106]

Концентрация HNO ₃ в водной фазе, М	Коэффициент распределения			
	Ce (IV)	Ce (III)	Pm (III)	Y (III)
4,48	~2	10 ⁻³	5,6 · 10 ⁻⁴	4,8 · 10 ⁻⁴
5,4	2,2	4,7 · 10 ⁻³	3,6 · 10 ⁻³	—
5,5	3,1	0,041	0,063	0,2

Четырехвалентный церий хорошо экстрагируется нитрометаном [21, 106]. Степень экстракции Ce (IV) нитрометаном возрастает с увеличением концентрации HNO₃ в водной фазе (табл. 43). В присутствии ионов Ca²⁺ коэффициент распределения Ce (IV) значительно возрастает, например, из 3,9 М HNO₃ церий (IV) экстрагируется с коэффициентом распределения 2; в присутствии 4 г-ион/л Ca²⁺ коэффициент распределения Ce (IV) увеличивается до 7,2 [106]. Для оценки избирательности экстракции Ce (IV) нитрометаном в табл. 43 приведены также коэффициенты распределения Ce (III), Pm (III) и Y (III).

Эффективна экстракция Ce (IV) три-н.бутилфосфатом [21, 106, 559, 574]. Коэффициент распределения Ce (IV) при больших количествах церия достигает более 300—400. Однако при экстракции микроколичеств Ce (IV) коэффициент распределения снижается примерно на порядок, что связано с частичным восстановлением его продуктами разложения ТБФ в присутствии больших количеств других радиоэлементов. Максимум экстракции Ce (IV) 100%-ным ТБФ достигается в этих условиях из 5 М HNO₃ [106]. Коэффициент распределения Ce (IV) в этих условиях равен 50. Прометий и другие РЗЭ, а также Y имеют небольшие коэффициенты распределения. Только Pu (IV) и U (VI) экстрагируются лучше церия (IV) (табл. 44).

Таблица 44

Коэффициенты распределения некоторых элементов между растворами HNO₃ и ТБФ [106]

Элемент	Коэффициент распределения	
	3 М HNO ₃	4 М HNO ₃
Ce (VI)	15	32
Pm	0,34	0,35
Eu	0,40	0,48
Y	0,21	0,35
Pu (IV)	25	53
U (VI)	47	61

Значительно большие различия в коэффициентах распределения Ce (IV) и трехвалентных элементов наблюдаются при экстракции другими производными фосфорной кислоты. Ниже приведены коэффициенты распределения некоторых элементов между 8 М HNO₃ и 0,3 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в н.гептане [460, 465].

	Коэффициент распределения
Ce (IV)	5·10 ³
Ce (III)	~2·10 ⁻³
Pm (III)	<2·10 ⁻³
Am (III)	<2·10 ⁻³

Церий (IV) количественно экстрагируется из 10 М HNO₃ 0,75 или 0,3 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в гептане. В этих условиях коэффициент разделения церия и прометия

составляет $> 10^6$ [465]. В работе [12] предложен метод отделения больших количеств Ce^{144} (132 ккюри) от 19 ккюри Pm^{147} экстракцией четырехвалентного церия из 1 М HNO_3 0,5 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в «Амско» (углеводород типа керосина) в многоступенчатой противоточной экстракционной установке.

Разработан быстрый метод отделения осколочного церия от остальных продуктов деления экстракцией Ce (IV) ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой [417]. Анализируемый раствор выпаривают с 10 М раствором HNO_3 для удаления ионов Cl^- , остаток растворяют в HNO_3 , вводят 5—10 мл свежеприготовленного 1 М раствора KBrO_3 в 10 М HNO_3 и экстрагируют в течение 2 мин. равным объемом 0,75 М раствора ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в н.гептане. Таким же способом прометий был отделен от Ce (IV) при анализе выдержанных продуктов деления [235].

В работе [521] описан метод отделения Ce (IV) от осколочных элементов из 1 М H_2SO_4 , содержащей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaBrO_3 , экстракцией 0,5 М раствором ТТА в ксилоле. Предложен метод отделения Ce (IV) от трехвалентных РЗЭ экстракцией первичными аминами из сернокислых растворов с pH 0,3—1,8 [258]. Экстракция Ce (IV) из 2—3 М раствора HNO_3 смесью нитроэтана с н.гексаном (9 : 1) в присутствии нитрата тетра-н.пропиламмония (0,1—0,2 М) приводит к извлечению более 38% церия [413]. В качестве окислителя для Ce (III) применяют AgO .

Хроматографические методы. Найдены условия быстрого отделения трехвалентных РЗЭ от Ce (IV) методом распределительной хроматографии с обращенными фазами [115]. На колонке, заполненной фторопластом-4 с нанесенной ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, сорбируется Ce (IV) из 0,01 М HNO_3 ; трехвалентные РЗЭ в этих условиях не удерживаются на колонке.

Ce (IV) из азотнокислых растворов может быть отделен от катионов трехвалентных РЗЭ сорбцией на анионитах [406]. Из 9 М HNO_3 прометий сорбируется менее чем на 0,2%.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ПРОМЕТИЯ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В практике радиохимии и аналитической химии при анализе разнообразных облученных препаратов и руд прометий выделяется всегда вместе с другими редкоземельными элементами. В этом разделе описаны основные методы отделения радиоактивных РЗЭ от больших количеств U, Th, Bi, Ta и Hf, осколков деления ядер тяжелых элементов — Ba, Sr, Rb, Cs, Nb, Zr, Te, Ru, Br, J, Mo и др., основных компонентов урановых руд — Ca, Mg, Al и Fe, естественных радиоэлементов — Ra, Ac и Pa, Sc и трансурановых элементов.

Отделение от урана

Методы осаждения неорганическими и органическими реагентами

Наиболее часто при отделении редкоземельных элементов от урана их осаждают в виде фторидов в присутствии окислителя [79, 289, 465, 486, 572], оксалатов [20, 79, 92, 486] и карбонатов элементов цериевой группы [6]. Для отделения урана от осколочных РЗЭ его осаждают в виде диураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ [6, 108] и пероксида [79, 95]. Последний метод наиболее специфичен для урана. Обычно осаждение проводят при pH 3,5—4,7. Лаврухиной и Родиным [95] было показано, что для уменьшения степени соосаждения осколочных элементов надурановую кислоту следует осаждать из более кислых растворов. Полнота выделения близка 95% при осаждении из 5 М HNO_3 . Осадок в этом случае получается крупнозернистым и хорошо фильтрующимся.

В ряде случаев, особенно при отделении больших количеств урана, используется метод осаждения натрийуранилацетата [6, 108].

Описан метод отделения U от РЗЭ осаждением его α -нитрозо- β -нафтолом, образующимся в результате взаимодействия β -нафтола с NaNO_3 в уксуснокислой среде [456].

Селективность отделения U от РЗЭ может быть значительно повышена в присутствии в растворе комплексообразующих веществ, особенно этилендиаминтетрауксусной кислоты (см. [108]). В качестве примера можно указать на возможность селективного осаждения урана 8-оксихинолином в присутствии избытка ЭДТА [513, 514].

Экстракционные методы

Распространенным методом отделения урана является экстракция уранилнитрата диэтиловым эфиром из 1,5 М HNO_3 в присутствии окислителей (например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и высаливателей [30, 77, 113, 165, 247, 328], три-*n*-бутилфосфатом из различных сред [54, 112, 149—151, 206—208, 212, 271, 499—501], метилизобутилкетонем [54, 59, 271, 288, 494], ацетилацетоном [525], высокомолекулярными аминами [38, 67, 282, 503, 505], главным образом три-*n*-октиламином [28, 29, 31—34, 36, 38, 68, 99, 179, 210, 220, 242, 370, 429, 502, 504, 505, 568], а также три-*n*-додециламином [231, 505], этилацетатом [335] и другими органическими растворителями (см. обзоры [6, 54, 79, 108, 113, 182, 444]).

В радиохимических исследованиях наиболее часто используется экстракция уранилнитрата диэтиловым эфиром [54, 79, 92, 95]. Лаврухиной и Павлоцкой было установлено, что прометий не переходит в эфирную фазу даже из 7 М HNO_3 [93]. При экстракции три-

н.бутилфосфатом из нитратных растворов в органическую фазу переходят также и редкоземельные элементы. Однако присутствие урана в исследуемом растворе значительно снижает коэффициент распределения РЗЭ между ТБФ и водным раствором [24, 50]. Так, например, при экстракции U (4,5 мг/мл) 80%-ным раствором ТБФ в CCl_4 из 10 М HNO_3 до 60% Nd и Pm (даже после второй экстракции) остается в водной фазе [50].

С целью увеличения степени экстракции РЗЭ были проведены опыты по предварительному отделению урана экстракцией диэтиловым эфиром. Они показали значительное увеличение степени экстракции РЗЭ. В этих условиях после второй экстракции до 80% Nd и Pm переходят в органическую фазу. Коэффициент распределения прометия равен 2. Было показано, что основную роль в повышении экстракции РЗЭ играет диэтиловый эфир, вероятно, потому, что, растворяясь в водном растворе, он уменьшает степень гидратации нитрат-ионов и присутствующих катионов и тем самым повышает их «эффективную» концентрацию.

Присутствие в водной фазе 30 мг Fe^{3+} , 3 мг Al^{3+} , 4 мг Ca^{2+} , 3,3 мг Mg^{2+} предотвращает влияние урана на экстракцию РЗЭ. Степень экстракции неодима и прометия в этом случае не зависит от содержания урана (VI).

Отделение U от редкоземельных элементов значительно полнее осуществляется из солянокислых растворов [100, 216]; например, 5%-ным раствором три-н.октиламина в ксилоле из 7 М HCl извлекается более 99% U за одну экстракцию [429]. Об этом также свидетельствуют и большие различия в коэффициентах распределения Pm (и других РЗЭ) и U (VI), Pu (IV, III), Np (IV) и Th (IV) при экстракции производными фосфорной кислоты. Ниже приведены коэффициенты распределения этих элементов между 0,10 М раствором моно(2-этилгексил)фосфорной кислоты в смеси четыреххлористого углерода, толуола, н.гептана и 2-этилгептанола (4 : 6 : 5 : 5) и 0,2 М HCl [460]:

	Коэффициент распределения
Ce (III)	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Pm (III)	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Y (III)	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Am (III)	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Th (IV)	$9,8 \cdot 10^3$
Pu (IV)	$3,4 \cdot 10^3$
U (VI)	35

Различия коэффициентов распределения РЗЭ и U(VI) использованы для их разделения [460]. Для разделения используют и более концентрированные растворы (2-этилгексил)фосфорных кислот. Так, осколочные РЗЭ выделяли из продуктов деления урана тепловыми

нейтронами экстракцией РЗЭ и U (VI) из 0,01 M HCl или HNO₃ равным объемом 1,5 M раствора ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в толуоле и реэкстракцией РЗЭ двумя порциями равного объема 8 M HCl [418]. Эта методика применяется для выделения осколочных РЗЭ из отработанных урановых блоков; она занимает всего 30 мин. и дает количественное выделение РЗЭ.

Для повышения селективности экстракционного отделения урана с помощью ТБФ и других фосфорорганических соединений большое значение имеет применение различных комплексообразующих веществ, в особенности этилендиаминтетрауксусной кислоты, которая образует непрочные комплексные соединения с ураном [148]. Проведение экстракции U в присутствии комплексона III позволяет отделить его практически ото всех элементов [1].

Методом противоточной экстракции осуществлено отделение U (IV) от продуктов деления путем экстракции его метилизобутилкетон^{ом} в гексане из 2 M HNO₃ [494]. При 6-ступенчатом экстрагировании отделяется 98% урана. Степень отделения осколочных РЗЭ составляет более $1 \cdot 10^3$.

Хроматографические методы

Уран отделяют от РЗЭ в основном методом анионного обмена. Изучена сорбция урана из растворов различных кислот: соляной [73, 92, 263, 390, 570], азотной [73, 92, 263, 311, 390, 570], серной [73, 92, 263, 390], фтористоводородной [92, 132—135, 287], из смесей кислот и спиртов [92, 136, 137, 380, 383, 570].

В работе [35] исследовано поглощение уранилнитрата из некоторых органических растворителей на анионите АМ. Найдено, что степень сорбции особенно велика из растворов, содержащих ацетон, метанол и этанол. Она увеличивается при насыщении органического растворителя водой; например, если из чистого диэтилового эфира поглощение урана составляет 1,45 мг U/g ионита, то из эфира, насыщенного водой, — 145,5 мг U/g ионита. Коэффициент распределения урана значительно увеличивается при уменьшении его концентрации.

Уран (VI) вместе с РЗЭ сорбируется на анионите дауэкс-1×8 (100—200 меш) из смеси 90—95% пропанола или изопропанола и 10—5% 5 M HNO₃ и затем отделяется от легких РЗЭ вымыванием смесью 90—95% метанола и 10—5% 5 M HNO₃ [385].

Описан метод выделения радиоактивных РЗЭ из облученного урана, основанный на его избирательном поглощении анионитом дауэкс-1×8 из карбонатных растворов [542].

Исследуемый раствор выпаривают почти досуха, к остатку приливают 20 мл 0,5 M раствора K₂CO₃, смесь энергично встряхивают механическим способом до полного растворения остатка. Раствор пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку высотой 12 см и диаметром 0,6 см, заполненную анионитом дауэкс-1×8 в CO₃²⁻-форме (100—200 меш), РЗЭ вымывают 100 мл 0,7 M раствора K₂CO₃ или 0,4 M раствора (NH₄)₂CO₃.

Показано [124, 125], что при пропускании 10—12 М НСl, содержащей до 1 г урана, через хроматографическую колонку высотой 20 см и диаметром 0,8 см, наполненную анионитом дауэкс-1×8, приведенным в равновесие с соляной кислотой указанной выше концентрации, уран количественно адсорбируется на смоле. Вытекающий из колонки раствор содержит только $3 \cdot 10^{-6}$ г урана и полностью осколочные РЗЭ.

Сорбцию урана проводят также из других сред. Например, в работах [384, 448] показано, что анионит амберлит IRA-400 с зернением 0,1—0,3 мм в NO_3^- -форме полностью поглощает U из слабых азотнокислых растворов, насыщенных NH_4NO_3 . РЗЭ и другие осколочные элементы в этих условиях не сорбируются.

Уран отделяется от РЗЭ путем поглощения его на анионите дауэкс-1 из 0,01 N H_2SO_4 [229, 539] и из 0,5%-ного раствора H_2SO_4 , содержащего 4% NH_4SCN [229]. Отделение урана от РЗЭ может быть осуществлено и из ацетатных растворов [257]. Заслуживает внимания способ сорбции урана анионитами из солянокислого раствора в присутствии аскорбиновой кислоты. В растворе с pH 4—4,5 образуется комплекс состава $[\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)]$, который поглощается анионитом. Редкоземельные элементы находятся в этих условиях в виде положительно заряженных или нейтральных комплексов.

Для отделения урана от РЗЭ используют также методы катионного обмена. Предложен способ, основанный на поглощении этих элементов катионитом биорад AG50W×8 с последующим избирательным вымыванием урана 1 N раствором H_2SO_4 [532]. В поисках селективного элюента для отделения РЗЭ от U были исследованы растворы НСl, H_2SO_4 , щавелевой, лимонной, винной кислот, цитрата, оксалата и тартрата аммония [299]. Было найдено, что 1 N раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ избирательно извлекает уран с колонки катионита амберлит IR-120.

Описан метод, основанный на избирательной сорбции U карбоксильным катионитом амберлит IRC-50 из растворов, содержащих комплексон III [391]; катионы РЗЭ при этом не поглощаются. Сорбция U увеличивается с уменьшением размеров зерен катионита, скорости потока анализируемого раствора и концентрации комплексона III. Разделение производят на колонке высотой 10,5 см и сечением $0,57 \text{ см}^2$, заполненной катионитом с зернением 0,16—0,20 мм. Анализируемый раствор, содержащий 0,03 M комплексона III с pH 5,85—5,90, пропускают со скоростью $1,8 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{мин}$.

Уран (VI) селективно сорбируется неионообменной смолой, диэтилполистиролметилефосфатом из 2%-ного раствора дибутилфосфорной кислоты в бензоле [371]. При этом достигается его отделение от всех экстрагирующихся осколков деления, в том числе от осколочных РЗЭ.

Разработан метод отделения урана от РЗЭ и других элементов при анализе силикатных руд на целлюлозных колонках [269].

Извлечение U производят диэтиловым эфиром, содержащим 5% HNO_3 . Нитраты редкоземельных элементов остаются на колонке. На этом же принципе основан метод, описанный Марковым с сотр. [108]. Ими показано, что коэффициент распределения урана в системе диэтиловый эфир — насыщенный раствор NH_4NO_3 , подкисленный HNO_3 , в сотни и тысячи раз меньше, чем коэффициенты распределения большинства элементов, составляющих силикатные руды. В качестве наполнителя используется брикетированный силикагель.

Описан метод отделения U от осколочных РЗЭ и других продуктов деления путем избирательного поглощения урана на сорбенте, полученного при набухании сополимера стирендивинилбензола в растворе ТБФ из 5,35 М HNO_3 [238].

Найдены условия разделения U, Th и РЗЭ с помощью бумаги, обработанной жидким анионитом [274]. Жидкий анионит готовят встряхиванием бензольного раствора три-н.октиламина с трехкратным объемом раствора HNO_3 или ее соли и последующим отделением органической фазы фильтрованием через хлопковое полотно. Полученной жидкостью пропитывают бумагу ватман № 1. Эффективное разделение получено при элюировании растворами HNO_3 различной концентрации, а также растворами LiNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ методами радиальной и нисходящей хроматографии.

Отделение от тория

Методы осаждения неорганическими и органическими реагентами

Классическим методом отделения Th от редкоземельных элементов является осаждение его в виде иодата из азотнокислого раствора в присутствии H_2O_2 [156, 185]. В работе [273] для отделения Th от РЗЭ сначала проводят осаждение их оксалатов совместно с носителем — оксалатом кальция (для уменьшения растворимости оксалатов РЗЭ) из раствора (рН 2) путем добавления раствора щавелевой кислоты в метаноле. После растворения осадка оксалатов в HCl торий отделяют от РЗЭ осаждением ториевой соли себациновой кислоты при рН 2,5. Описан метод отделения Th от РЗЭ путем осаждения тория иодат-ионами, образующимися при восстановлении иодной кислоты этиленгликолем [515]. Полнота выделения Th составляет 99,96%; степень соосаждения радиоактивных РЗЭ не более 0,5%. При выделении ультрамалых количеств тория в качестве неизотопного носителя используют цирконий [2, 79, 92, 185].

Предложено [483] отделение тория от РЗЭ с помощью фенилуксусной кислоты. Торий осаждается из слабокислых горячих растворов равным объемом кипящего 4%-ного раствора фенилуксусной кислоты. С увеличением рН раствора от 2,20 до 3,80 растет

степень соосаждения РЗЭ (для Ce^{144} от 0,5 до 1,8%). Торий может быть отделен от РЗЭ при помощи других осадительных методов [156]. Среди них наиболее часто применяется осаждение при помощи гексаметилентетраамина и пиридина, коричной и других органических кислот и карбоната аммония. Может быть также использован метод соосаждения тория с осадками окислов ZnO , CuO , PbO и карбонатов $ZnCO_3$, $PbCO_3$ и $MnCO_3$.

Экстракционные методы

Для отделения Th от осколочных РЗЭ наиболее часто используются экстракция Th диэтиловым эфиром из 1 М HNO_3 , насыщенной нитратами цинка, кальция или лития [54, 113, 124, 156, 182, 185, 247, 444], и экстракция Th три-н.бутилфосфатом [2, 156, 182, 185, 444]. В работе [61] осуществлено разделение этих элементов в противоточной системе: ТБФ — 4 ÷ 5 М HNO_3 . Широко применяется также экстракция Th аминами [282]. Предложены методы отделения Th от РЗЭ экстракцией N-бензоилфенилгидроксиламином [3] и при помощи вторичных и третичных алкиламинов, содержащих N-бензил- и N-циклогексил-группы (из растворов 0,03 ÷ 7,0 N H_2SO_4) [217]. Отделение Th от легких РЗЭ проводят путем экстракции его раствором ацетилацетона в CCl_4 [493, 580]. При этом Th количественно экстрагируется из раствора с $pH > 4,5$; легкие РЗЭ не экстрагируются в области $pH 1 ÷ 8$.

Наиболее эффективный метод отделения Th от осколочных РЗЭ заключается в экстракции нитрата тория окисью мезитила (изопропилидинацетона) в присутствии $Al(NO_3)_3$ в качестве высаливателя. Этот метод предложен для выделения Th из радиоактивных руд [399]. Хиллер и Мартен [353] применили окись мезитила для отделения тория от редкоземельных продуктов деления ядер тория γ -квантами. Металлический торий после облучения растворяли в конц. HCl с добавкой небольшого количества Na_2SiF_6 ; раствор насыщали $Al(NO_3)_3$ и торий экстрагировали окисью мезитила.

Существуют большие различия в коэффициентах распределения Th и РЗЭ при экстракции их растворами метилизобутилкетона. Для разделения этих элементов Th экстрагируют раствором метилизобутилкетона в гексане из 3 М HNO_3 , содержащей 3 М $Ca(NO_3)_2$ [185].

Для отделения Th от РЗЭ использована экстракция его пентаэфиром (дибутокситетразтиленгликолем). В работе [462] сообщается, что 90% Th^{230} экстрагируется из 6 М раствора NH_4NO_3 , содержащего 0,3 М HNO_3 , равным объемом смеси пентаэфира и диэтилового эфира (2 : 1). В этих условиях РЗЭ экстрагируются менее чем на 1%.

Отделение Th от РЗЭ может быть осуществлено экстракцией его растворами ГТА в бензоле из кислых водных растворов, так как области pH максимальной экстракции Th и РЗЭ отличаются

на 2 единицы рН [113, 185, 336, 360, 526]. Однако в связи с тем, что растворимость комплекса тория с ТТА в бензоле весьма мала, этот метод используется в основном для экстракции малых количеств тория.

Найдено, что осадок фенилацетата тория растворяется в диэтиловом эфире [189]; этим способом также достигается количественное отделение Th от редкоземельных элементов.

Хроматографические методы

Наиболее часто для отделения Th от РЗЭ используется анионный обмен. Торий полностью сорбируется из 5—7 М HNO_3 анионитами АВ-17 и АМ-10 [58], дауэкс-1 [263, 291, 310, 512, 570] и амберлит IRA-410 [575]. В последней работе найдены оптимальные условия отделения Th от Pm^{147} и Nd^{147} . Через колонку с амберлитом IRA-410, предварительно обработанным HNO_3 , пропускают исследуемый раствор (6 М по HNO_3). Элюирование РЗЭ производится также 6 М раствором HNO_3 , торий вымывается водой.

Торий отделяется от РЗЭ путем сорбции анионитами амберлит IRA-400 и дауэкс-1×8 из 0,1—0,02 М растворов H_2SO_4 [436, 437].

В работе [437] разделение осуществлено путем пропускания сернокислого раствора с $\text{pH} \approx 2,0$ через колонку длиной 10 см, наполненную анионитом амберлит IRA-400 (35—50 меш), насыщенным 5%-ным раствором сульфата натрия. Скорость пропускания раствора 2,5 мл/мин.

Получены высокие значения коэффициента распределения тория между дауэксом-1 и водно-спиртовыми растворами, содержащими 0,2—1 М HNO_3 , или 0,2—1,2 М HCl , или 0—1,6 М H_2SO_4 и 80% этанола [222]. Отделение Th от РЗЭ возможно только в присутствии простейших спиртов [386].

Интересный метод отделения тория от РЗЭ предложен в работе [118]; он основан на введении в молекулу ионообменника реакционноспособной группировки атомов, специфически взаимодействующей лишь с ионами одного из присутствующих в анализируемой смеси элементов. В данном случае осуществлено отделение тория от РЗЭ на анионите АВ-17, обработанном торием. Колонку анионита длиной 20—25 см и диаметром 0,8 см промывали предварительно водой и щелочью, затем пропускали через нее 0,5%-ный раствор торона. Сорбция тория производилась из 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты в 0,05 М HCl . Скорость протекания раствора 0,5 мл/мин. Поглощение Pm^{147} в этих условиях составляло 2%.

Катионообменные методы отделения Th от РЗЭ основаны на том, что небольшие ионы Th^{4+} сильнее удерживаются смолой по сравнению с ионами Me^{3+} . Например, показано [296, 297], что при вымывании указанных элементов 6,2 М раствором HCl из колонки высотой 100 см и диаметром 1,5 мм, наполненной катионитом дауэкс-50 со сферическими зёрнами, со скоростью 1 капля в 17 мин., пик Th

расположен на 1100-й капле. Пик La расположен на 80-й капле, а пик Ac на 200-й капле. Такие же данные получены и при вымывании раствором HNO_3 . Поэтому РЗЭ можно легко вымыть с колонки без всякой опасности удаления тория. Аналогичные методы описаны в работах [157, 531].

Найдены большие различия в сорбции катионов Th и РЗЭ на катионите дауэкс-50 из растворов, содержащих этилендиаминтетрауксусную кислоту [323]. Максимум сорбции Th наблюдается при рН 1,0—1,2, а La — при рН 2,8—3,0. На основании указанных различий предложен метод отделения Th от РЗЭ после сорбции их на катионите КУ-2 путем вымывания Th 0,008 М раствором диэтилентриаминпентауксусной кислоты с рН 2, содержащим NH_4Cl [155], или раствором ЭДТА с рН 2 [323].

Хроматографическое отделение РЗЭ от тория осуществлено на колонке с силикагелем [78]. Для отделения РЗЭ от 0,25 мг Sc и 10 мг Th анализируемый раствор, смешанный с буферной смесью, пропускают через колонку силикагеля и затем промывают ее 150 мл промывного раствора с рН 4,5—5,0 со скоростью 2 мл/мин.

Отделение от продуктов деления

Методы осаждения неорганическими и органическими реагентами

При переработке продуктов деления радиоактивные РЗЭ отделяются от радиоцезия осаждением в виде гидроокисей и карбонатов, обычно с осадком гидроокиси лантана или железа [79, 82, 285, 411]. Осаждением гидроокисей при рН 8 проводится отделение РЗЭ от технеция, а осаждением их аммиаком, не содержащим CO_3^{2-} , — от радиоактивных бария и стронция. Отделение от рутения, циркония и ниобия осуществляется осаждением оксалатов РЗЭ. Радиоактивные кадмий, сурьма, олово, индий, молибден и другие элементы, не имеющие долгоживущих радиоизотопов, отделяются осаждением сульфидов из 0,3 М HNO_3 (или HCl). Этой операцией может быть отделен также и рутений, хотя для него наиболее часто используется метод отгонки в виде RuO_4 после окисления рутения при помощи HClO_4 или KMnO_4 .

При комбинации операций осаждения гидроокисей, фторидов и оксалатов РЗЭ и повторении этих циклов обычно удается отделить их от большинства осколочных элементов [79, 92, 289, 411, 469, 572]. В качестве неизотопных носителей применяют лантан или церий [92]. Часто используется также сочетание методов осаждения с экстракционными или хроматографическими методами.

Экстракционные методы

Отделение РЗЭ от осколочных циркония и ниобия может быть выполнено экстракцией N-бензоилфенилгидроксиламинатов послед-

них хлороформом из сернокислых растворов (Zr при $pH \geq 2$, Nb при концентрации $H_2SO_4 \geq 3N$) [5, 48, 51], а также путем экстракции карбоновыми кислотами из растворов с $pH > 3$ [1]. Zr отделяется экстракцией растворами метилизобутилкетона в гексоне [54, 260] и экстракцией 20%-ным раствором триоктиламина в ксилоле [60]. Радиорутений отделяется от осколочных РЗЭ экстракцией три-*n*-октиламином [209].

Быстрое отделение осколочных РЗЭ от других осколков деления осуществляется путем экстракции РЗЭ 1,5 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в толуоле из 0,01 М HCl и последующей реэкстракции из органической фазы 8 М раствором HCl [418]. В ходе последовательных экстракций раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты из азотнокислых сред с различной концентрацией HNO_3 (при добавлении окислителя для Ce^{3+}) происходит поэтапное отделение РЗЭ от остальных осколков деления и отделение Pm^{147} от других РЗЭ. Выход Pm равен $95 \pm 3\%$ [253].

В работе [20] описан систематический ход анализа смеси радиоактивных Sr , Zr , Nb , Ru , Y , Ce , Pr , Nd , Pm , Sm и Eu с применением осадительных и экстракционных методов (см. схему на стр. 191). Найдены условия систематического разделения многих продуктов деления (Zr^{95} , Nb^{95} , Ce^{144} , Pm^{147} , Sr^{90} , Y^{90} , Ru^{106} и Cs^{137}) экстракционным методом [375].

К 0,5 мл исходного раствора добавляют 3,5 мл смеси 3,75 М HCl и 0,043 М $H_2C_2O_4$ до конечной концентрации HCl 3 М, 0,5 мл 20%-ного раствора $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,5 мл 5%-ного раствора купферона и экстрагируют Zr^{95} и Nb^{95} 5 мл $CHCl_3$. К 5 мл водной фазы добавляют 1,6 мл 0,9 М NH_2OH , 10,4 мл 0,9 М раствора CH_3COONa до pH 4—5, 3 мл 5%-ного раствора купферона и экстрагируют 5 мл $CHCl_3$. Вторичную экстракцию проводят в тех же условиях. Из органической фазы реэкстрагируют 3 М HNO_3 Ce^{144} , Pr^{144} , Pm^{147} и $Y^{90,91}$.

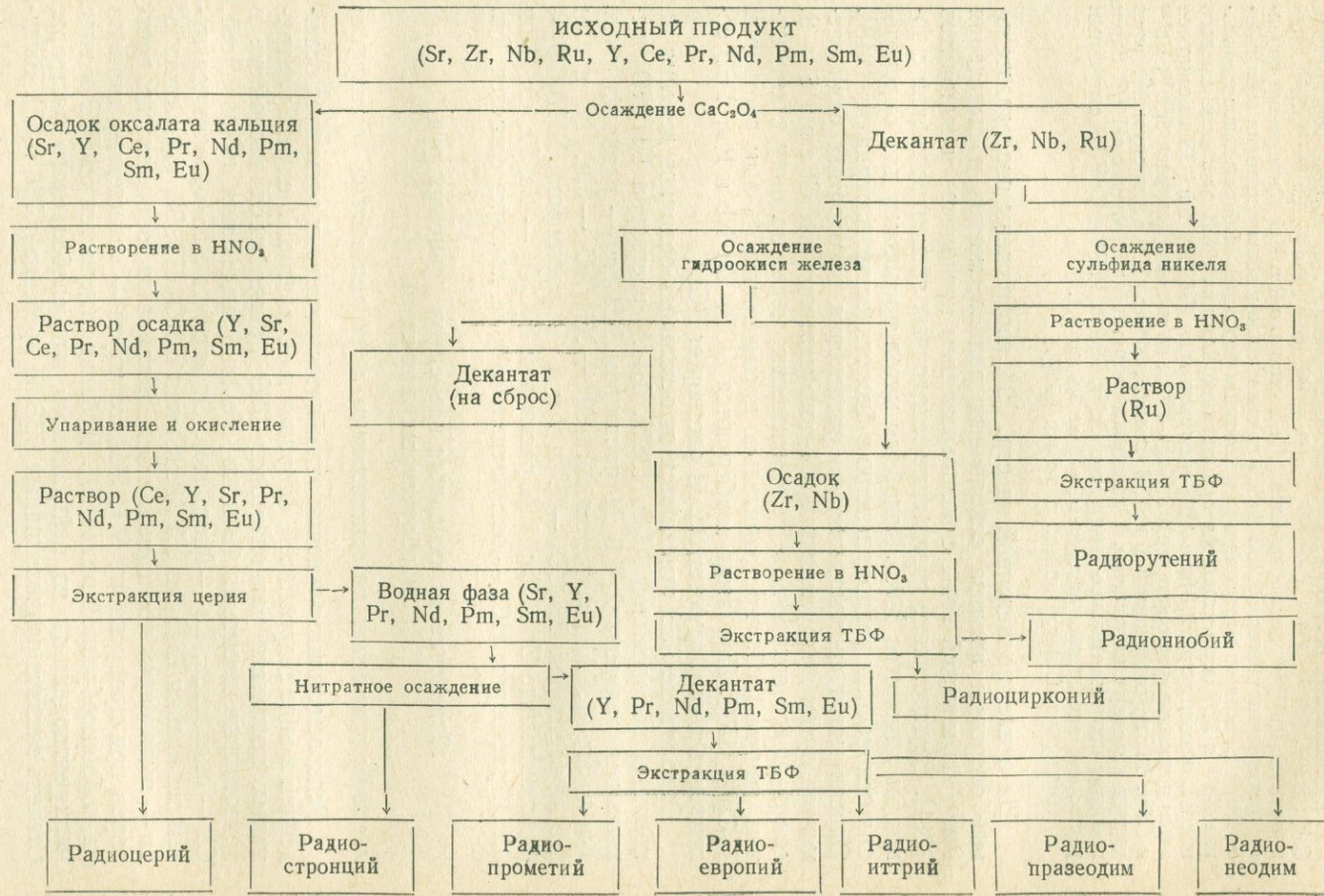
Хроматографические методы

Разработаны методы последовательного разделения осколков деления на катионитах и анионитах [92, 243]. В работе [425] описан следующий метод разделения осколков деления и выделения из них РЗЭ.

К анализируемому раствору добавляют конц. HCl , выпаривают досуха и остаток растворяют в 0,1—0,2 М HCl с добавкой W_2 ; раствор медленно пропускают через небольшую колонку с катионитом в H^+ -форме и промывают водой для элюирования Ru и Sb . Затем пропускают 0,5—1 М HCl для вымывания Te (IV), Cd и Sn (IV), 0,5—5%-ный раствор $H_2C_2O_4$ для вымывания Zr и Nb . Последующим промыванием колонки 0,9 М раствором CH_3COONH_4 в 0,8 М CH_3COOH отделяют РЗЭ и Cs . На колонке остаются Y и Sr . Отделение Cs от РЗЭ выполняется на другой колонке, содержащей 5 мл ионита дауэкс-50×8; цезий вымывают 5%-ным раствором цитрата аммония с pH 2,5, а затем элюируют РЗЭ 0,9 М раствором CH_3COONH_4 в 0,8 М CH_3COOH .

Описана следующая методика разделения осколочных радиоэлементов на катионите дауэкс-50 [54].

СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ РЗЭ И ДРУГИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ [20]



Азотнокислый раствор пропускают через колонку, на которой сорбируются Cs^{137} , Ba^{140} , $\text{Sr}^{89,90}$, $\text{Y}^{90,91}$, $\text{Ce}^{141,144}$, La^{140} , Pr^{143} , Nd^{147} , Pm^{147} , $\text{Eu}^{155,156}$, Zr^{95} , Nb^{95} и частично $\text{Ru}^{103,106}$, не сорбируются J , Te и частично Ru . При промывании колонки трехкратным объемом 0,2 М H_2SO_4 по отношению к объему колонки вымывается Ru (и U , если он присутствовал в исходном растворе). Избирательное вымывание Nb^{95} и Zr^{95} осуществляется промыванием колонки 0,5 М раствором кислого цитрата аммония с рН 2,4 (или 0,5%-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Y и PЗЭ вымываются затем цитратным раствором с рН 3,5 при 87° С; на колонке остаются $\text{Sr}^{90,89}$, Ba^{140} и Cs^{137} . Элюат, содержащий Y и PЗЭ , подкисляют до рН 2,5 и пропускают через другую колонку с катионитом. Y вымывают цитратным раствором с рН 2,7. Затем проводят последовательное вымывание Eu^{155} , Pm^{147} , Pr^{143} и $\text{Ce}^{141,144}$ цитратным раствором, постепенно увеличивая рН от 3,0 до 3,4.

Аналогичный метод описан в работе [438].

На схеме, приведенной на стр. 193, изображены последовательные операции анализа осколочных радиоэлементов и выделения Pm^{147} из морской воды с использованием катионитов и анионитов [244]. Осуществлено разделение осколочных элементов только с помощью анионитов [498]. Подобный метод предложен для определения осколочных радиоэлементов в биологических материалах [248]. Описан метод систематического разделения осколочных радиоэлементов путем пропускания 0,5%-ного раствора NH_4Cl с рН 6 ÷ 8, содержащего осколочные радиоэлементы, через колонку с анионитом дауэкс-1×7, предварительно насыщенным 5%-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [157]. При этом сорбируются PЗЭ , Zr , Nb и Ru ; PЗЭ селективно десорбируются 0,2 М раствором HCl .

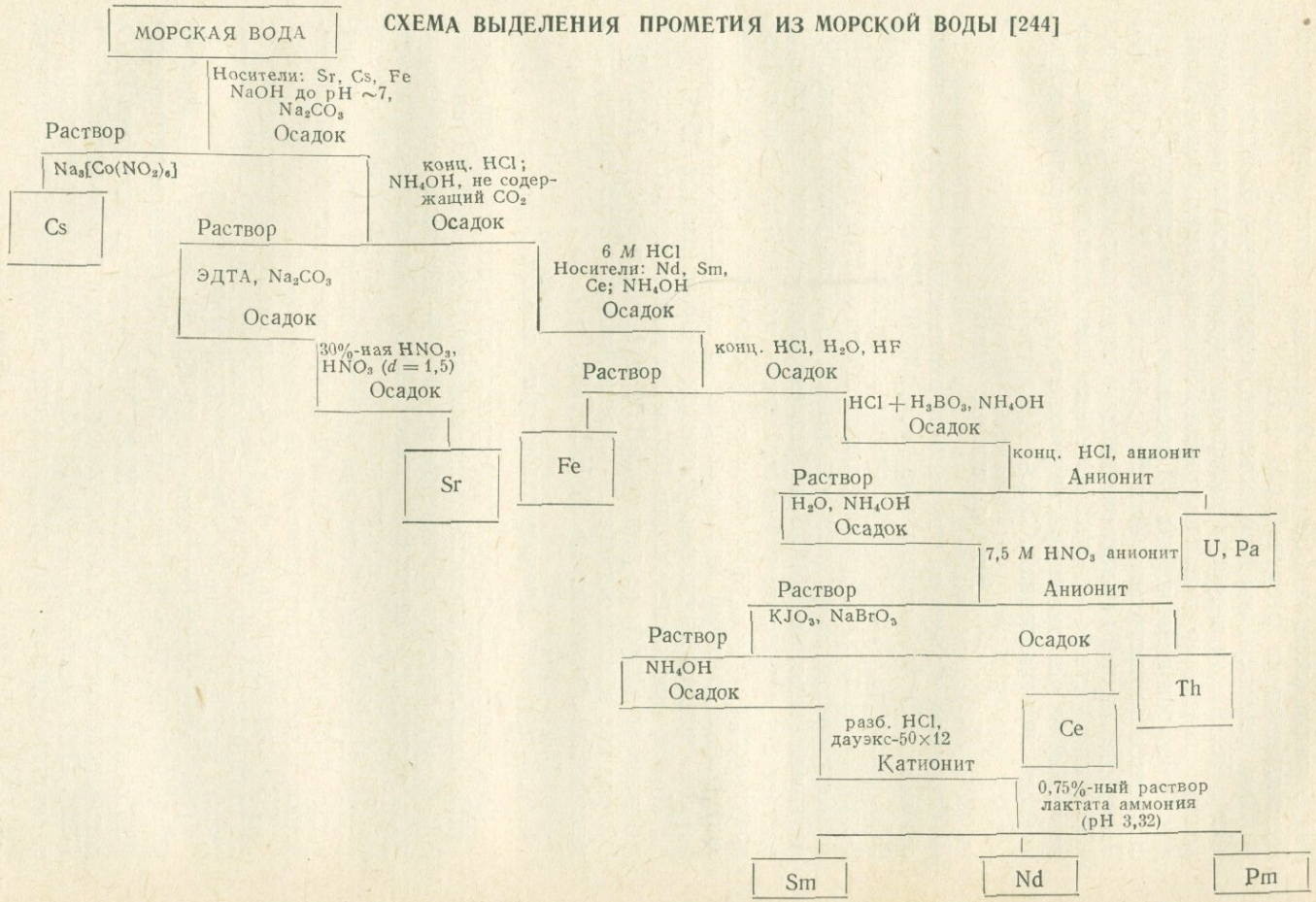
Осколочные PЗЭ отделяются от остальных осколков деления на колонке, наполненной Al_2O_3 [332]. 0,4 М раствором NH_4NO_3 вымывается радиоцезий; 1,6 М раствором NH_4NO_3 — радиоактивные Ba и Sr ; 1,6 М раствором $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ — Mo , Ni и Co ; 0,5 М раствором Na_2CO_3 — U и Al ; 1 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — радиоактивные Zr и Nb ; 1 М раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — Fe , Pb , Cr , Te и 0,1 М раствором HCl — осколочные PЗЭ ; на колонке остается Ru .

Отделение от основных элементов урановых руд и облученных элементов

Методы осаждения неорганическими и органическими реагентами

Редкоземельные элементы отделяются от многих элементов осаждением в виде гидроокисей, фторидов и оксалатов. В случае ультрамалых количеств радиоизотопов PЗЭ применяются изотопные и неизотопные носители (обычно Fe для выделения гидроокисей, Ca — оксалатов, La — фторидов). От висмута PЗЭ отделяются путем осаждения Bi_2S_3 из 0,3 М HCl или HNO_3 [79, 92, 124], от золота — выделением последнего в виде металла из солянокислых растворов при пропускании SO_2 [92], от ртути — осаждением металла на порошкообразной меди [79]. Кобальт отделяется от PЗЭ в виде меркуритиоцианата из нейтрального или слабокислого раствора. Степень захвата радиоактивных PЗЭ не превышает 1% [337]. Выде-

СХЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОМЕТИЯ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ [244]



ление радиоактивных РЗЭ из облученного тантала проводилось соосаждением на фториде LaF_3 [11].

При анализе природных объектов, содержащих большое количество Fe, Al, Zr и других элементов, трудно достигнуть количественного выделения малых количеств РЗЭ в виде оксалатов и фторидов. Алимарин и Павлоцкая [4] показали, что осаждение РЗЭ резко снижается в присутствии Zr и Fe ($> 10^{-2}$ M), Al, V и Cr ($> 10^{-1}$ M). Разработан новый вариант оксалатного выделения малых количеств РЗЭ в присутствии больших количеств посторонних элементов, основанный на устранении растворяющего действия оксалатных комплексов нейтрализацией CaCO_3 [43].

Экстракционные методы

Отделение от железа основано на экстракции последнего диэтиловым и диизопропиловым эфирами из 6 M HCl [92, 112, 113, 182, 298], аминами [282], карбоновыми кислотами [1], смесью 83% 2-этилгексанола и 17% нейтрального эфира из HCl [450]. Исследована экстракция макроколичеств железа из азотнокислых растворов жирными кислотами [61]. Коэффициент распределения железа возрастает с увеличением pH водной фазы; при pH 2,5 водная фаза практически не содержит железа. Предлагается отделять железо экстракцией смесями циклогексанола с изоамилацетатом, хлороформом, четыреххлористым углеродом и бромбензолом [64].

Железо при концентрации 100 мг/мл полностью экстрагируется диэтиловым эфиром из растворов 3 M по HNO_3 и 6 M по HCl [81]. Облученное золото отделяется от радиоизотопов РЗЭ экстракцией диэтиловым эфиром из 1,5 M HCl [79].

Хроматографические методы

Отделение РЗЭ от Fe осуществлено на анионите дауэкс-1 $\times 10$ [401]. Разделение проводится на колонке (диаметром 2,5 см, длиной 40 см) анионита с размером зерен 100—200 меш. Анализируемый раствор, 8 M относительно LiNO_3 , подкисляется до pH 0,9—1,0 и пропускается через колонку, подогретую до 80° C, со скоростью 6 мл/см²·мин. Затем для удаления железа колонка промывается 8 M раствором LiNO_3 , объем которого равен 5 объемам колонки, с той же скоростью.

РЗЭ отделяются от Fe, Al, V, Ga, In и Mo путем поглощения их на анионите дауэкс-1 $\times 8$ (100—200 меш) из смеси 90—95% н.пропанола или изопропанола и 10—5% 5 M HNO_3 [385].

Предложен метод отделения от Al, Co, Ga, In, Fe (III), Mn (II), Ni, V (IV), Zr, Pb и Bi, основанный на избирательном поглощении РЗЭ анионитом амберлит-ХN-1002 в NO_3^- -форме из растворов HNO_3 в изопропаноле и их последующей десорбции разбавленной HNO_3 [322]. Отделение РЗЭ от Al, Fe, Mg, Ca, Mn и некоторых других элементов основано на избирательной сорбции РЗЭ на анионите

дауэкс-1×8 в NO_3^- -форме из растворов конц. CH_3COOH , содержащих HNO_3 [381].

Легкие РЗЭ могут быть отделены от Fe (III), Bi, Cu, Zr и некоторых других элементов на катионитах путем вымывания последним раствором ЭДТА с pH 2 [323].

При выделении радиоактивных РЗЭ из облученного гафния используется образование оксалатных анионных комплексов гафния, не сорбирующихся на катионите; РЗЭ количественно поглощаются катионитом КУ-2 [142].

Отделение индикаторных количеств РЗЭ от Fe, Cr, Hf, Zr, Nb, W, Ru, Sb, Bi, Mo, Ir, Te, Ga, Sc, Os, Cu, Cd, Ca, Sr, Tl, Ba, Na, K и Cs хроматографическим методом описано в работе [243].

Доводят pH анализируемого раствора до 3, добавляют лимонную кислоту до концентрации ~2%, раствор помещают на водяную баню (95—97° С) и медленно пропускают хлор в течение 15 мин. Затем раствор быстро охлаждают, тщательно доводят pH до 3 и пропускают со скоростью 1,5 мл/мин через колонку (105 × 12 мм) катионита дауэкс-50 W в NH_4^+ -форме, предварительно обработанного хлором и промытого 2%-ным раствором лимонной кислоты с pH 3. Затем для вымывания первых указанных 15 элементов (от Fe до Os) пропускают 20 мл 2%-ного раствора лимонной кислоты с pH 3, затем еще 30 мл этого раствора и две порции по 5 мл воды. Cu и Cd вымывают 25 мл 1%-ного раствора N-октилэтил-(этилендинитро)-триуксусной кислоты с pH 3, потом еще 30 мл этого раствора и тремя порциями по 5 мл воды. РЗЭ вымывают 15 мл 1%-ного раствора лимонной кислоты с pH 5, а по прошествии 30 мин. — еще 30 мл этого раствора и 2 порциями по 5 мл воды. На колонке остаются 7 последних элементов (от Ca до Cs).

Отделение от радия, RaE, RaD и полония

Отделение Ra от РЗЭ осуществляется осаждением последних в виде фторидов, оксалатов или гидроокисей. Ra и RaD осаждаются вместе с барием или стронцием дымящей HNO_3 [79, 92]. RaE и RaD осаждаются сероводородом с носителями Bi и Pb.

Радий, подобно другим щелочноземельным элементам, не экстрагируется три-н.бутилфосфатом. Экстракция RaE и RaD (с активностью около $2 \cdot 10^6$ расп/мин) из 14 М HNO_3 также не обнаружена (в слой ТБФ переходит только 0,2% от общей активности) [81]. Полоний может быть отделен экстракционными методами [169].

Отделение от актиния

Редкоземельные элементы отделяют от Ac ионообменным методом после их совместного выделения в виде фторидов, оксалатов или гидроокисей. На рис. 92 приведена хроматограмма разделения актиния, редкоземельных и актинидных элементов на катионите дауэкс-50×12 с применением в качестве элюента раствора лактата аммония с pH 4,35 [19]. Актиний с катионита вымывается последним [2, 19]. Аналогичные результаты получены и при использовании 3,6%-ного раствора лактата аммония с pH 3,5 [81].

Индикаторные количества As^{225} отделяли от индикаторных количеств осколочных РЗЭ путем вымывания 5%-ным раствором цитрата аммония с рН 3,9 со скоростью 50 *мл* в 2,5 мин. с колонки длиной 60 *мм* и диаметром 2 *мм* [233]. РЗЭ вымываются в течение 2 час., As начинает элюироваться только через 5 час.

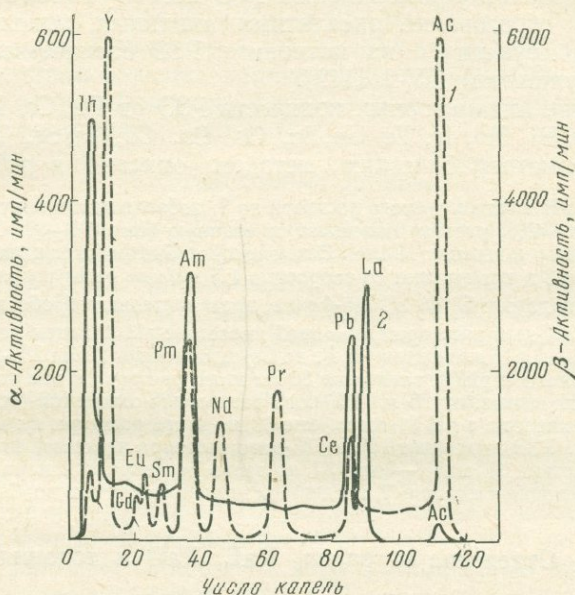


Рис. 92. Хроматографическое отделение As от лантанидных (2) и актинидных (1) элементов на катионите дауэкс-50×12 [19]

Размеры колонки 100 × 2 *мм*. Элюент — 0,35 *М* раствор лактата аммония с рН 4,35 (капли 1—80) и 1 *М* раствор лактата аммония (капли 81—125). Скорость вымывания — 1 капля в 80 сек. Температура 87° С

На катионите амберлит IR-100 удалось отделить 160 *мг* лантана от 3,12 *мккюри* As^{227} , используя в качестве элюента 5%-ный раствор цитрата аммония с рН 5,5 [555].

Редкоземельные элементы отделяют от As , используя в качестве элюента растворы HCl . Наиболее быстрое разделение осуществляется при помощи 6,2 *М* HCl [296]. На колонке высотой 100 *мм* и диаметром 1,5 *мм* при скорости протекания раствора 1 капля в 17 мин. РЗЭ вымываются 30 каплями, As начинает вымываться только при прохождении более 150 капель.

Актиний отделяют от РЗЭ на анионите дауэкс-1×8 в NO_3^- -форме элюированием 4,4 *М* раствором LiNO_3 , при этом As вымывается первым [291].

РЗЭ отделяют от Ас также экстракцией растворами ТТА при тщательно контролируемом рН водной фазы (см. рис. 63, стр. 141). Осуществлено отделение редкоземельных продуктов деления от Ас²²⁶ экстракцией 3 М раствором ТТА в бензоле при рН 3,0—3,2; Ас затем экстрагировали 0,15 М раствором ТТА в бензоле при рН 6,0—7,0 [339].

Отделение от протактиния

Наиболее часто для отделения РЗЭ от Ра применяют осаждение фторидов РЗЭ. Однако следует учитывать возможность соосаждения Ра с осадком фторидов. Если к моменту введения носителя — лантана в растворе присутствуют ионы F⁻, то соосаждение протактиния незначительно. Наоборот, если в раствор вначале вводятся ионы La³⁺, а затем HF, то протактиний соосаждается почти полностью [2]. Ра отделяют соосаждением с MnO₂, образующейся при добавлении KMnO₄ к раствору, содержащему ионы Mn²⁺ [368].

Протактиний часто отделяют от РЗЭ экстракционными методами (см. обзоры [113, 329]). Наиболее эффективна экстракция протактиния метилизобутилкетонем [2, 23, 54, 169, 172, 184, 329, 330, 444], диизопропилкетонем, диизопропилкарбинолом, амилловым спиртом, 2,2-дихлордиэтиловым эфиром, некоторыми спиртами с длинной цепью, например гептанолом и октанолом [184, 330]. Протактиний отделяют от РЗЭ также экстракцией его 5%-ным раствором метилоксиламины в ксилоле или хлороформе из 6 М HCl, 0,5 М раствором ТТА в ксилоле из 2 М HCl [428], 0,2%-ным раствором N-бензоилфенилгидроксиламины в хлороформе из 0,5 М H₂SO₄ [127, 232] и смесью 83% 2-этилгексанона и 17% петролейного эфира из солянокислых растворов [450]. Эффективным экстрагентом Ра является ТБФ из среды конц. HCl [2]; Ра селективно вымывают из органической фазы смесью HCl и HF.

Хроматографическое отделение Ра от РЗЭ основано на его резко выраженной способности сорбироваться на анионитах из различных сред [2, 73, 102, 184, 213, 263, 310, 389, 405]. Протактиний отделяют от продуктов облучения тория нейтронами деления, и в том числе от РЗЭ, сорбцией на силикагеле из 6 М HNO₃ [46].

Отделение от скандия

Методы осаждения неорганическими реагентами

Редкоземельные элементы отделяют от Sc путем осаждения их фторидов из раствора с рН 5 в присутствии избытка NH₄⁺-ионов [526]. Sc остается в растворе в виде комплексного аниона ScF₆⁻³. Способность скандия образовывать анионы такого типа используется для его количественного определения в виде осадка состава Co(NH₃)₆ScF₆ [541].

Экстракционные методы

Высоко избирательна экстракция скандия диэтиловым эфиром из роданидных растворов [52, 314, 526]. Скандий в присутствии ионов SCN^- и диантипирилметана образует комплексное соединение, хорошо растворимое в CHCl_3 . На этом основан один из методов отделения Sc от PЗЭ [52].

К анализируемому 0,5—1,5 М солянокислому раствору прибавляют 0,9—1 г NH_4SCN , 15 мл CHCl_3 и 1 г диантипирилметана и встряхивают в делительной воронке 15 мин. Органический слой отделяют и проводят повторную экстракцию скандия.

Диэтиловый эфир экстрагирует Sc из 1 М HNO_3 , насыщенной LiNO_3 [247]. Коэффициент распределения скандия равен 5. Для отделения Sc от PЗЭ используется различие в экстракции их три-*n*-бутилфосфатом. Коэффициенты распределения Sc и Pm при экстракции ТБФ из 8 М HCl равны 50 и 0,01 соответственно [128]. Разработан также метод отделения скандия от PЗЭ и Y путем его экстракции при помощи ТБФ из 6 М HCl [467]. Скандий отделяют от PЗЭ экстракцией при помощи ТТА из растворов с $\text{pH} \sim 1$ (см. рис. 63) [526].

Хроматографические методы

Описан метод избирательного вымывания скандия с катионитов в H^+ -форме в виде сульфатного комплекса [342, 343, 533, 534].

Анализируемый раствор пропускают через колонку диаметром 2 см, заполненную 20 г катионита биорад AG 50 W \times 16 (100—200 меш) или через колонку диаметром 1,15 см, заполненную 5 г катионита биорад AG50W \times 16 в H^+ -форме (с зернением 200—400 меш). Скандий вымывают 450 мл 2 N H_2SO_4 со скоростью $3 \pm 0,2$ мл/мин (через малую колонку — 70 мл 2 N H_2SO_4 со скоростью $0,6 \pm 0,1$ мл/мин) [534]. После удаления Sc большую колонку отмывают от H_2SO_4 50 мл 0,2 М HCl , а затем десорбируют PЗЭ 500 мл при помощи 4 М HCl (из малой колонки — 150 мл).

С катионита дауэкс-50W скандий вымывается первым 2%-ным раствором цитрата аммония с pH 3, что позволяет отделить его от индикаторных количеств PЗЭ [533]. Осуществлено отделение Sc на колонке (длиной 36,3 см и диаметром 7 мм), наполненной катионитом амберлит IR-100-H (80—120 меш), вымыванием 5%-ным раствором лимонной кислоты (pH 2,8) при комнатной температуре [485].

Скандий может быть отделен от PЗЭ вымыванием с катионита раствором ЭДТА с pH 2 [323].

Скандий не сорбируется катионитом дауэкс-50 \times 12 в NH_4^+ -форме из 0,5 М раствора ацетата аммония с pH 4,6; PЗЭ вымывают затем 1 М раствором ацетата аммония с pH 5,0 [577].

Проведено отделение Sc от PЗЭ на анионите дауэкс-1 \times 8 (100—200 меш) из смеси 90—95% н. пропанола или изопропанола и 10—5% 5 М HNO_3 [385].

Отделение от нептуния и плутония

Методы осаждения неорганическими и органическими реагентами

В основе методов отделения Np и Pu от PЗЭ лежит их способность к окислению до 4-, 5- и 6-валентного состояний. Один из самых распространенных методов отделения осколочных PЗЭ от Np и Pu основан на осаждении фторидов PЗЭ и трансплутониевых элементов в окислительных условиях [2, 79, 92, 475, 511]. Предложено отделение осколочных PЗЭ от Pu соосаждением их с CaF_2 [9], в отличие от обычно употребляемого соосаждения с LaF_3 .

К 0,5—1,0 мл 3 М раствора HNO_3 добавляют конц. HNO_3 , насыщенную $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$, до образования устойчивой коричневой окраски раствора, что свидетельствует о полноте окисления плутония до Pu (VI). Затем вводят около 15 мг 40%-ного раствора HF. Раствор разбавляют водой до концентрации HNO_3 1М, после чего добавляют раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (6 мг Ca). Для полного отделения от Pu осадок отделяют декантацией и растворяют в 2 мл 1 М HNO_3 , содержащей $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$. Затем вновь добавляют ~150 мг 40%-ной HF для осаждения CaF_2 . Осадок отфильтровывают. Количество оставшихся в растворе PЗЭ не превышает 0,7%.

Часто используется осаждение PЗЭ в виде оксалатов из растворов с рН 2 ÷ 3 [526, 558].

Хроматографические методы

Хроматографические методы отделения Np и Pu от осколочных PЗЭ основаны на способности их ионов в 4- и 5-валентном состоянии эффективно сорбироваться на сильноосновных анионитах из различных сред [2, 41, 57, 73, 79, 92, 122, 184, 224, 390, 470]. В большинстве работ, выполненных в последние годы по радиохимическому анализу продуктов облучения урана, используется это свойство ионов нептуния и плутония. Лаврухиной и Гречищевой [83] показано, что Np²³⁷ вне зависимости от его валентного состояния (IV, V, VI) количественно сорбируется на анионите дауэкс-1 из 10 М HCl. Разработан метод отделения Pu (IV) от осколков деления путем поглощения на анионите деацитит FF комплексного аниона $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$ из 7М HNO_3 [471]. В работах [297, 529] детально исследовано поведение нептуния и других актинидов в различных валентных состояниях, а также PЗЭ при вымывании их с катионита дауэкс-50 растворами HCl с различной концентрацией.

Особенно обращает на себя внимание факт очень быстрого вымывания Np (V) 3 М раствором HCl. Это связано с образованием однозарядного иона NpO_2^+ . Из колонки длиной 35 см и диаметром 0,5 см, заполненной катионитом КУ-2 (с зернением ~ 0,1 мм), Np (V) вымывается при пропускании 8—10 мл 1 М HNO_3 [55]. Np (VI), существующий в растворе в виде ионов NpO_2^{2+} , вымывается значительно позже. Положение пика Np (IV) сильно зависит от

концентрации HCl. Например, при вымывании 6,2 М раствором HCl его пик расположен после La, а при вымывании 12,2 М раствором HCl — перед Yb.

Лаврухина и Гречищева [83] изучали поведение Np^{237} и суммы осколочных РЗЭ при вымывании растворами 12,3 и 14,3 М HCl с катионита КУ-2. Опыты проводили на колонке длиной 50 см и диаметром 3 мм, заполненной катионитом (270 меш) в H^+ -форме. Вымывание проводили со скоростью 0,1 мл/мин при охлаждении, для чего через рубашку, окружающую колонку, пропускали воду, предварительно охлажденную до 5° С. Разделение Np (IV) и радиоактивных РЗЭ при помощи 12,3 М HCl не происходило; нептуний всегда содержал примесь иттрия. При элюировании 14,3 М HCl основное количество Np вымывается в первом миллилитре, однако фракции РЗЭ загрязнены нептунием. Эффективность разделения зависит от концентрации РЗЭ. В отсутствие носителей радиоизотопы Y начинают вымываться после пропускания 15 мл раствора, в то время как в присутствии 10 мг Се они не вымываются даже после пропускания 70 мл элюента. Np (VI) не вымывается 0,1%-ным раствором цитрата аммония при рН 4 и 5, но зато очень быстро десорбируется при рН 6. Для вымывания Np (VI) могут быть использованы 5%-ный раствор цитрата аммония с рН 4,5 ÷ 6 и 4—8 N HNO_3 и H_2SO_4 .

Экстракционные методы

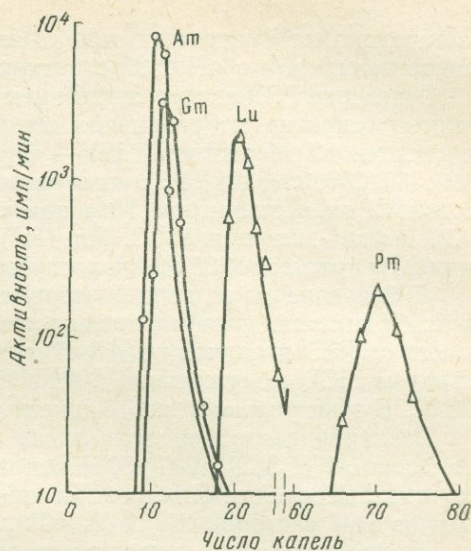
Плутоний и нептуний хорошо экстрагируются диэтиловым эфиром [2, 126, 187, 444], метилизобутилкетонем [2, 187, 444, 494], три-н.бутилфосфатом [2, 111, 154, 208, 239], три-н.октиламином [38, 211, 430], аминами [37, 38, 230, 231, 369, 444, 487, 554], производными гидроксиламина [98], N-бензоилфенилгидроксиламином [191, 192], дибутокситетраэтиленгликолем [2], растворами ТТА [2, 432, 444, 526] и другими растворителями [317, 444]. В строго контролируемых условиях (рН водной фазы, присутствие высаливателей) применение этих экстрагентов позволяет отделить осколочные РЗЭ от Pu и Np. Кроме того, Np отделяют путем экстракции Np (IV) 1,5 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в толуоле из 1 М HCl [418], а Pu [IV] — 0,2 М раствором этой кислоты в смеси 40 объемн. % CCl_4 и 60 объемн. % толуола [460]. Подобные методы описаны в работах [418, 450].

Отделение от трансплутониевых элементов

Отделение осколочных РЗЭ от трансплутониевых элементов проводят в основном хроматографическими и экстракционными методами. Наиболее часто используется метод разделения на катионитах, основанный на больших различиях коэффициентов распределения редкоземельных и трансплутониевых элементов при сорбции из 12—14 М HCl [277, 297, 529, 549].

Рис. 93. Хроматографическое отделение прометия от других элементов на катионите дауэкс-50 (250—500 меш) [549]

Размеры колонки 100 × 1 мм.
Элюент — 13,3 М HCl, Температура ~20°C



На рис. 93 приведена хроматограмма, полученная при отделении Pm от Am, Cm и Lu на катионите дауэкс-50 при помощи 13,3 М HCl [549]. Прометий отделяют от Cm на катионите при вымывании

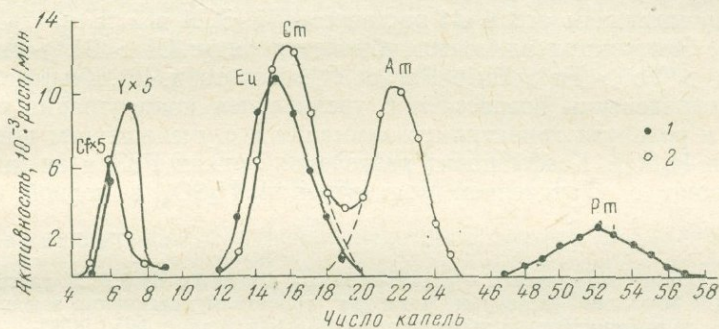


Рис. 94. Хроматографическое отделение прометия от других элементов на катионите дауэкс-50 × 12 [325]

Размеры колонки 50 × 2 мм. Величина зерен катионита характеризуется скоростью оседания — 0,75 ÷ 1,25 см/мин. Элюент — 0,003 М раствор ЭДТА, содержащий 0,1 г-ион/л NH₄⁺ (рН 2,60—2,65). Скорость вымывания 1 капля в 3 мин.

Температура 25° С.

1 — β-активность; 2 — α-активность

α-оксиизомасляной кислотой [279], а от Am и Cm элюированием этилдиаминтетрауксусной кислотой [325]. В последнем случае Am вымывается значительно быстрее, чем Pm (рис. 94). Индикаторные

количества Am^{241} отделяют от 30 мг Се элюированием 1 М раствором лактата аммония с рН 2,37 с катионита дауэкс-50W $\times 12$ [468].

Отделение РЗЭ от трансплутониевых элементов при помощи анионитов основано на различиях их коэффициентов распределения в системе 10 М раствор LiCl — дауэкс-1 (см. рис. 73, стр. 158) [15, 139, 238, 359, 401]. РЗЭ вымываются первыми 8 мл из колонки высотой 12 см и диаметром 1 см при скорости протекания раствора 0,27 мл/см²·мин при 87° С, Am (III) элюируется после пропускания 20 мл раствора [359]. Аналогичный метод описан в работе [401].

Добавление в водный раствор спирта увеличивает различия в коэффициентах распределения элементов [15]. Для отделения Сп и Am от РЗЭ на анионите АВ-17 вымывание производят 10 М раствором LiCl , содержащим 0,1 М HCl и 15 объемн. % этанола при 60° С. В этих условиях коэффициент разделения Сп и La равен 35.

Различия в сорбции лантанидов и актинидов на анионитах из растворов NH_4SCN [287, 538] использованы для отделения осколочных РЗЭ от Am. Сорбция Am анионитом дауэкс-1 $\times 8$ происходит из 5 М раствора NH_4SCN [281].

Трансплутониевые элементы отделяют от легких РЗЭ путем их избирательной экстракции из сернокислых растворов ксилольным раствором роданида триоктилметиламмония [326, 409] и роданида трикаприлметиламмония [431]. Экстрагент готовят из ксилольного раствора хлорида триоктилметиламмония (Aliquat 336-S) двукратным промыванием его 6 М раствором NH_4SCN и 1 N раствором H_2SO_4 . Экстракция элементов убывает в ряду: $\text{Cf} > \text{Bk} > \text{Am} > \text{Cm} > \text{Yb} > \text{Tm} > \text{Eu} > \text{Pm} > \text{Y} > \text{La}$ (табл. 45). Коэффициенты распределения возрастают с увеличением концентрации ионов SCN^- и роданида триоктилметиламмония и с уменьшением концентрации H_2SO_4 . Коэффициент разделения легких РЗЭ и актинидов возрастает с увеличением концентрации H_2SO_4 в водной фазе.

Таблица 45

Экстракция актинидных и редкоземельных элементов из 0,6 М раствора NH_4SCN 30%-ным раствором роданида триоктилметиламмония в ксилоле в зависимости от концентрации H_2SO_4 в водной фазе [409]

Элемент	Экстракция, %		Элемент	Экстракция, %	
	0,1 N H_2SO_4	0,2 N H_2SO_4		0,1 N H_2SO_4	0,2 N H_2SO_4
La^{140}	3,1	<1,0	Yb^{175}	87,7	73,2
Ce^{144}	6,3	1,4	Am^{241}	99,9	91,4
Pm^{147}	24,6	5,9	Cm^{244}	98,8	90,9
$\text{Eu}^{152,154}$	30,7	7,6	Bk^{249}	>99,90	96,0
Y^{91}	13,4	3,8	Cf^{252}	>90,0	98,0
Tm^{170}	73,4	49,8			

Экстрагенты, применяемые для извлечения осколочных РЗЭ (ТГА, ТБФ и другие производные фосфорной кислоты), не позволяют отделить их от трехвалентных актинидов. Удалось только выделить Вк (IV) экстракцией 0,15 М раствором ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в н.гептане ($D = 1900$) [466], а также последовательной экстракцией растворами ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в гептане и аламином 336-S (третичный амин) из 10 М HNO_3 в присутствии KBGO_3 [433].

Отделение Рm от трансплутониевых элементов проводят также методами распределительной хроматографии с обращенными фазами. Например, для разделения радиоактивных Am, Pr, Рm, Eu и 5—10 мг La применяется колонка с кизельгуром, насыщенным ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой или триоктилфосфиноксидом [560]. Вымывание производят 0,1—1 М раствором HNO_3 . Предложен метод отделения Pm^{149} и Pm^{151} от Am^{241} и облученного Nd с использованием ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты [561]. Найдены условия отделения Рm, Eu, Tb и Tu от Am, Cm, Cf, Fm и Md на 150 мг силикагеля, на который нанесли 0,25 мл смеси тетрабутилгипофосфата и тетрабутилпирофосфата (1 : 1); элюирование производили 15,3 М HNO_3 [424].

Описан метод отделения Pm^{147} от Am^{241} , основанный на образовании комплексного аниона $[\text{Am}(\text{SiF}_6)_2]^-$ [139].

Осаждают фториды прометия и америция, осадок растворяют в смеси HNO_3 и H_2BO_3 . Добавляют H_2SiF_6 до концентрации 3 М, нагревают до кипения и обрабатывают 20 мин. конц. HF для удаления избытка SiF_4 . При этом осаждается PmF_3 , америций остается в растворе. После трех переосаждений осадок PmF_3 содержит 15% Am^{241} .

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОМЕТИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В данном разделе описаны некоторые методы выделения прометия из сложных смесей радиоактивных продуктов разнообразных ядерных реакций. Для выделения малых количеств прометия в качестве неизотопного носителя обычно используют лантан. В табл. 28 (см. стр. 128) показано, что поведение Рm при различных реакциях осаждения аналогично поведению La. Получены также данные о подобии их анионообменных свойств [22]. Так, в 1 мл 8 М HCl , содержащей Pm^{147} и 1,0 мг La^{3+} и La^{140} , после прохождения через колонку длиной 2,3 см и диаметром 3,4 мм, заполненной дауэкс-1×2 с зернением 200—400 меш, обнаружено $87,1 \pm 0,7\%$ La^{140} и $88,6 \pm 1,0\%$ Pm^{147} .

В работе [81] изучено поведение прометия при операциях, требующих длительного кипячения кислых растворов и нагревания сухих остатков. Данные опытов, приведенные в табл. 46, показывают, что небольшое количество хлорида прометия полностью улетучивается при длительном нагревании и выпаривании растворов

Летучесть соединений прометия [81]

Носитель	Количество носителя	Условия опыта	Количество Рm в остатке, %
NH ₄ Cl } NH ₄ NO ₃ }	5 г	Нагревание при 300° С 30 мин.	57,4
	5 г		
Без носителя	—	Длительное нагревание 1—2 мг Рm с конц. HCl приблизительно при 300° С	0
Ce(NO ₃) ₃ } NH ₄ Cl } NH ₄ NO ₃ }	12,5 мг Се	Нагревание при 300° С 30 мин.	69,9
	5 г		
	5 г		
Без носителя	—	Трехкратное выпарива- ние досуха с конц. HCl и HNO ₃	55,8
Ce(NO ₃) ₃	12,5 мг Се	То же	84,4
CeCl ₃	500 мг Се	Нагревание в течение 2 час. с конц. HCl	70,2
CeO ₂	500 мг	То же, с конц. HNO ₃	76,3
CeO ₂	500 мг	То же, с конц. HCl + + HNO ₃	62,0

с конц. HCl. Частичное улетучивание Рm¹⁴⁷ происходит и при нагревании с конц. HCl, HNO₃ и смесью HCl и HNO₃ в течение 2 час.; почти половина прометия теряется при удалении сравнительно больших количеств аммонийных солей и при трехкратном упаривании сухого остатка с царской водкой.

Выделение прометия из продуктов деления урана тепловыми нейтронами

В работе [526, стр. 186] описан метод выделения прометия.

К анализируемому раствору добавляют по 10 мг носителей Y, Tb, Eu, Sm и Nd в 20 мл 2 М HCl (HNO₃ или HClO₄), затем вносят 3 капли раствора соли циркония с концентрацией 10 мг Zr/мл, 20 мл 3 М HCl и 5 капель конц. H₃PO₄. Нагревают несколько минут и центрифугируют осадок Zr(PO₄)₄. Фильтрат переносят в полиэтиленовый или плексигласовый стакан, добавляют 2 мл 1,5 М раствора K₂CrO₄ и 0,5 мл конц. HF. Нагревают 5 мин., центрифугируют осадок фторидов, промывают его 1 раз 20 мл 0,1 М HF и растворяют в 3 мл конц. H₃PO₃ и 2 мл конц. HNO₃. Добавляют 5 капель раствора соли бария, 1 мл 6 М H₂SO₄, разбавляют до 20 мл водой, нагревают на водяной бане 5 мин. и центрифугируют осадок BaSO₄. Фильтрат подщелачивают до pH > 7 при помощи конц. NH₄OH, нагревают несколько минут и центрифугируют осадок гидроокисей. После промывания осадка раствором NH₄OH его растворяют в 4 мл конц. HCl и пропускают через колонку (длиной 10 см и диаметром 6 мм) с анионитом дауэкс-А-1 (50—100 меш), предварительно обработанную 5 мл конц. HCl.

Колонку промывают 2 мл конц. HCl. Элюат и промывной раствор объединяют, подщелачивают до $\text{pH} > 7$ при помощи конц. NH_4OH . Осадок гидроокисей отделяют центрифугированием, промывают его раствором NH_4OH и растворяют в 6 каплях конц. HCl или конц. HNO_3 . Раствор разбавляют до 30 мл прокипяченной водой, добавляют 1,5 мл катионита дауэкс-50 в той же форме, которая употребляется для ионообменного разделения, и выдерживают 10 мин. на горячей

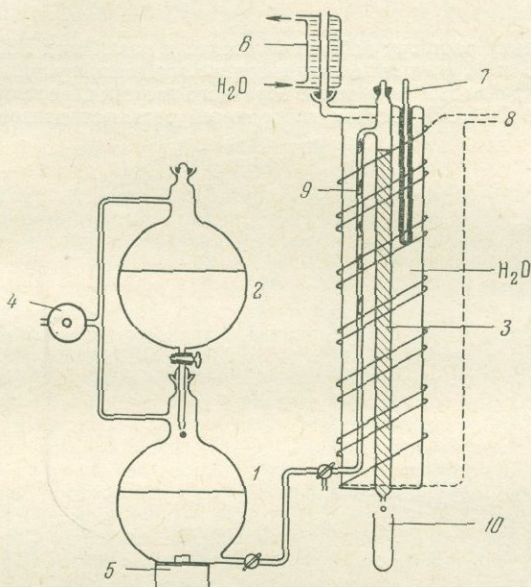


Рис. 95. Схема прибора для хроматографического разделения РЗЭ градиентным способом [526, стр. 139]

1 — сосуд для раствора с низким рН; 2 — сосуд для раствора с высоким рН; 3 — колонка с ионитом; 4 — регулятор давления; 5 — магнитная мешалка; 6 — холодильник; 7 — термометр; 8 — обмотка нагревательного прибора; 9 — стеклянные шарики; 10 — сосуд для элюата

водяной бани. Катионит отделяют центрифугированием и переносят его в хроматографическую колонку длиной 60 см и диаметром 7 мм. Схема прибора, употребляемого для ионообменного разделения РЗЭ, приведена на рис. 95. В сосуд 1 вносят 5 л раствора с низким рН (1 М раствор молочной кислоты доводят до рН 3,10 при помощи конц. NH_4OH и добавляют 2 г фенола/л). В сосуд 2 помещают 2 л раствора с высоким рН (рН 6—7), приготовленного таким же способом. Колонку 3 наполняют катионитом дауэкс-50W×12 и промывают водой со скоростью 0,8—2,4 мл/мин. Затем в течение 8 час. пропускают 1 М раствор лактата аммония (рН 7) и в течение следующих 8 час. 1 М раствор лактата аммония (рН 3,10). Температуру колонки доводят до $90 \pm 5^\circ \text{C}$. После внесения катионита с разделяемыми элементами прибор закрывают и промывной раствор подают в колонку под давлением со скоростью 1 капля в 15 сек. Раствор из сосуда 2, равномерно капающий со скоростью 1 капля в 6—7 сек., перемешивают с раствором в сосуде 1 магнитной мешалкой 5. При этих условиях Y вымывается через 4—5 час., Nd — через 15 час. Tb, Dy, Eu, Sm и Pm — примерно через одинаковые промежутки в этом интервале времени.

Фракции элюата отбирают через 10 мин. и добавляют к ним несколько капель насыщ. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Фракции каждого элемента объединяют, осадки оксалатов отфильтровывают, промывают один раз водой, затем ацетоном и прокаливают до окиси.

В работе [264] описан метод выделения прометия по следующей методике.

К исследуемому раствору добавляют носители различных РЗЭ и индикаторные количества Pm^{147} , если выделяются другие короткоживущие изотопы прометия. Затем вводят 5 мг Ba^{2+} в качестве обратного носителя, раствор подщелачивают при помощи NH_4OH . Осадок гидроокисей отделяют центрифугированием,

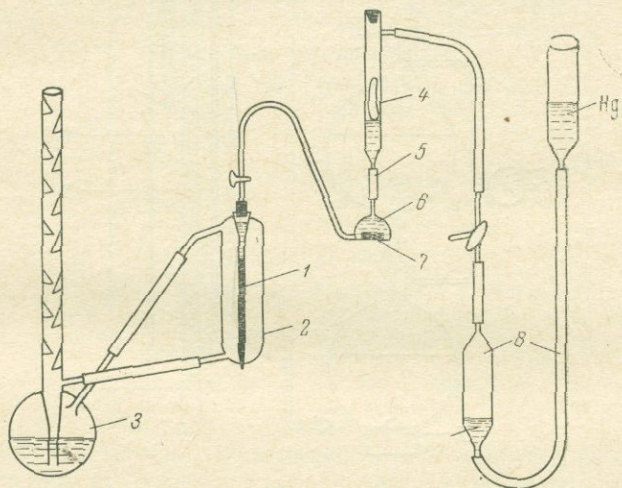


Рис. 96. Аппаратура для хроматографического разделения РЗЭ

- 1 — колонка с ионитом; 2 — кожух для обогрева парами; 3 — колба для получения паров; 4 — сосуд с вымывающим раствором высокой концентрации; 5 — капилляр; 6 — сосуд с вымывающим раствором низкой концентрации; 7 — магнитная мешалка; 8 — сосуды с ртутью для создания давления

дважды промывают 20 мл воды, растворяют в 5 мл конц. HCl и добавляют 2 капли конц. HNO_3 . Раствор охлаждают, насыщают газообразным HCl и пропускают через колонку длиной 10 см и диаметром 6 мм, наполненную анионитом дауэкс-2 (100—200 меш), предварительно промытую конц. HCl . Затем колонку промывают 5 мл конц. HCl . Все описанные операции повторяют. Раствор, прошедший через колонку, подщелачивают конц. раствором NaOH , осадок центрифугируют и промывают 20 мл воды. Повторяют еще раз операции пропускания раствора, полученного при растворении этого осадка в конц. HCl , через анионит и осаждение гидроокисей.

Осадок гидроокисей РЗЭ растворяют в минимальном количестве HCl или HClO_4 . Раствор переносят в колонку длиной 60 см и диаметром 10 мм, наполненную катионитом дауэкс-50 в NH_4^+ -форме. Температуру колонки поддерживают при 87°C пропусканием через кожух паров трихлорэтилена (рис. 96). Колонку промывают равным объемом кипящей воды, затем пропускают 0,87 М

раствор молочной кислоты с рН 3,0 до тех пор, пока не пройдет Но, и 1,25 М раствор молочной кислоты с рН 3,0 до окончания вымывания Nd. Скорость пропускания раствора 10—25 мл/час. Фракции отбирают автоматически через 5—15 мин. Фракции каждого элемента объединяют. К фракции прометия добавляют Nd. Осаждают гидроокиси добавлением по каплям конц. раствора NaOH до рН 9. Осадки промывают 10 мл воды, растворяют в 2 каплях 6 М HCl, раствор разбавляют до 5 мл водой, кипятят и добавляют по каплям насыщ. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до прекращения выпадения осадка. Прибавляют еще такой же объем раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и еще 2 мл. Кипятят 1 мин. и охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают водой пока не перестанет появляться осадок при добавлении ионов La^{3+} , к фильтрату, затем промывают дважды 3 мл метанола и сушат при 105 °С в течение 30 мин.

Еще один способ выделения прометия из продуктов деления урана приведен в работе [526, стр. 195].

К исследуемому раствору добавляют по 5 мг носителей для радионуклидов РЗЭ. Вносят индикаторные количества Pm^{149} , выделенного из облученного тепловыми нейтронами Nd ионообменным методом. Раствор выпаривают с 0,2 мл конц. HClO_4 и 0,1 мл конц. HNO_3 до появления паров. Остаток растворяют в 1 мл 1 М HNO_3 , добавляют носитель (0,5 мг Zr) и 0,5 мл 2 М раствора NH_4F . Через 5 мин. осадок центрифугируют и растворяют в 1 капле насыщ. раствора H_2BO_3 и 0,4 мл конц. HNO_3 ; затем добавляют 1 мг носителя — бария, разбавляют до 2 мл и пропускают через раствор газообразный аммиак. Осадок центрифугируют и промывают 2 мл воды. Операции осаждения фторидов и гидроокисей РЗЭ повторяют. Растворяют гидроокиси в конц. HCl и раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в 0,5 мл конц. HCl и раствор пропускают через колонку (4 см × 5 мм), наполненную анионитом амберлит CG-400. Колонку промывают 4 раза по 0,5 мл конц. HCl. Промывные растворы выпаривают досуха, остаток растворяют в 0,5 мл 5 М HCl, раствор пропускают через другую колонку (4 см × 4 мм) с тем же анионитом. Колонку промывают 4 раза по 0,5 мл 4 М HCl. Промывные растворы объединяют и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 0,4 мл конц. HNO_3 , добавляют 1 мл 0,35 М H_2O_4 и около 10 мг бромата натрия. Нагревают до полной коагуляции осадка, центрифугируют и промывают осадок 2 раза по 1 мл водой. Выпаривают фильтрат и промывные воды досуха, растворяют осадок в воде и осаждают гидроокиси аммиаком. Центрифугируют, промывают осадок 2 мл воды и растворяют в разбавленной HCl и переносят в колонку (длиной 22 см и диаметром 6 мм), наполненную катионитом цеокарб-225 с размером зерен 20—30 мк. Вымывают растворами α -оксизобутирата аммония с различной концентрацией (рН 4,00). Концентрация α -оксизобутирата аммония равна 3,1 г/л (для элементов от Yb до Sm) и 42 г/л (для Y, Nd, Pm и Pr).

Выделение прометия из продуктов облучения Pu^{239} тепловыми нейтронами [295]

Облученный образец весом 50 мг вместе с алюминиевым контейнером растворяют в 2 мл дымящей HNO_3 при постепенном добавлении 6 М HCl. В конце растворения добавляют 1,0 мл 11 М HCl. Добавляют микрограммовые количества носителей, избыток кислот удаляют выпариванием, гидроокиси осаждают прибавлением по каплям 4 М NaOH до полного растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$. Затем добавляют 0,5 мл насыщ. раствора Na_2CO_3 и 100 мкл 25%-ной H_2O_4 . Смесь нагревают 2 часа на водяной бане для окисления рутения и образования растворимого рутената. Нерастворимый осадок отделяют центрифугированием. В растворе остаются Ru, Te, Mo и частично Sn и In. Осадок обрабатывают несколькими каплями конц. HCl для разрушения карбонатов. К раствору добавляют 0,5 мл конц. NH_4OH , свободной от CO_2 . Осадок центрифугируют, промывают конц. NH_4OH , свободной от CO_2 , для полного удаления Ba и Sr и растворяют в 2 мл 4,5 М HBr. Производят экстракцию частично соосажденных с гидроокисями и карбонатами In и Sn диэти-

ловым эфиром двумя порциями по 2 мл. Водную фазу выпаривают досуха, остаток растворяют в 1 мл 8 М HCl. Добавляют равный объем насыщенного раствора миндальной кислоты; после перемешивания смесь нагревают на водяной бане в течение 24 час. Осадок миндалата циркония отделяют и промывают несколько раз по 100 мл 6 М HCl; к фильтрату и промывным водам добавляют 0,5 мл насыщенного раствора Na_2SO_3 и несколько капель насыщенного раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ для осаждения Se и Te. К фильтрату добавляют 10 М NaOH до щелочной реакции. Через 1 час осадок отделяют, растворяют в 0,5 мл конц. HCl и опять осаждают гидроокиси конц. раствором NH_4OH . Осадок растворяют в 100 мкл конц. HCl, переносят в полиэтиленовую центрифужную пробирку на 5 мл и делают 6 М по HCl и 9 М по HF. Общий объем раствора равен 2 мл.

Ниобий экстрагируют диизопропилкетонем 3 раза порциями по 1 мл. Для лучшего разделения слоев производят центрифугирование. Водную фазу переносят в платиновую чашку, выпаривают под лампой при двукратном добавлении хлорной кислоты для разрушения фторидов. Остаток растворяют в конц. HCl, раствор переносят в фарфоровую чашку и опять выпаривают досуха. Добавляют 100 мкл насыщенного раствора солянокислого гидроксилamina и перемешивают стеклянной палочкой. Из фильтрата осаждают гидроокиси РЗЭ и актинидных элементов аммиаком. Осадок растворяют в 10 мл 9 М HCl, содержащей 4 капли конц. HNO_3 , раствор переносят в верхнюю часть колонки высотой 25 см и диаметром 4 мм, заполненную анионитом деацитит FF (30—50 меш). Через колонку пропускают 25 мл 9 М HCl, содержащей 5 капель конц. HNO_3 , для вымывания РЗЭ и трансплутониевых элементов; на колонке остаются U, Pu и Np. Элюат выпаривают досуха и остаток растворяют в минимальном объеме конц. HCl. Раствор переносят на колонку (120 × 8 мм), наполненную катионитом цеокарб-225 с величиной зерен, оседающих со скоростью 0,26—0,65 см/мин. Трансплутониевые элементы вымывают объемом 20%-ного этанола, насыщенного газосбразным HCl, равным 1,5 объемам колонки, РЗЭ вымывают 6 М раствором HCl. Этот раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 20 мл 0,15 М HCl. Раствор пропускают через колонку высотой 10 см и диаметром 4 мм, наполненную порошкообразным кизельгуром, насыщенным 50%-ной ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Разделение РЗЭ производят путем градиентного вымывания раствором HCl в пределах ее концентрации от 0,15 до 6 М при 80 °С. Время разделения осколочных РЗЭ составляет около 4 час.

Выделение из продуктов облучения урана протонами с энергией 170 Мэв [221, 454]

Облученную трехокись урана (0,75 г) растворяют в 3—5 мл 2 М HNO_3 , содержащей 1 мг нитрата лантана и 2 мг нитрата стронция. Добавляют 3 капли уксусной кислоты и осаждают фторид лантана добавлением HF (конечная концентрация HF равна 4 М). Осадок промывают 5 мл 1 М раствора NH_4NO_3 и растворяют в 3 каплях насыщенного раствора борной кислоты и 8 каплях конц. HCl. Раствор переносят в верхнюю часть колонки (длиной 2,3 см и диаметром 3,4 мм), наполненной анионитом дауэкс-2 (200—400 меш). РЗЭ вымывают 0,75 мл 8 М HCl. Элюат выпаривают почти досуха, остаток растворяют в воде и осаждают гидроокись лантана конц. раствором NH_4OH . Гидроокиси пересаждают, переводят в хлориды и растворяют в ~0,5 мл 0,05 М HCl. Раствор кипятят для удаления воздуха и помещают в верхнюю часть колонки (длиной 5 см и диаметром 2 мм), заполненную катионитом дауэкс-50 × 12 в коллоидальной форме. Колонку промывают 0,4 М раствором лактата аммония с рН 4,2 при 87 °С. Полученная хроматограмма представлена на рис. 97.

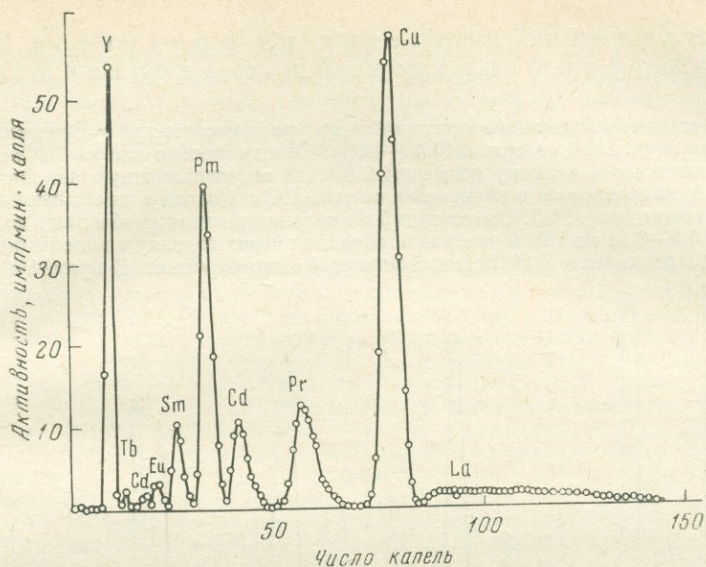


Рис. 97. Хроматографическое разделение редкоземельных элементов и иттрия, образующихся при делении ядер урана протонами с энергией 170 Мэв, на катионите дауэкс-50×12 [221]

Размеры колонки 50 × 2 мм. Элюент — 0,4 М раствор лактата аммония с рН 4,2. Скорость вымывания 1 капля/мин. Температура 87° С

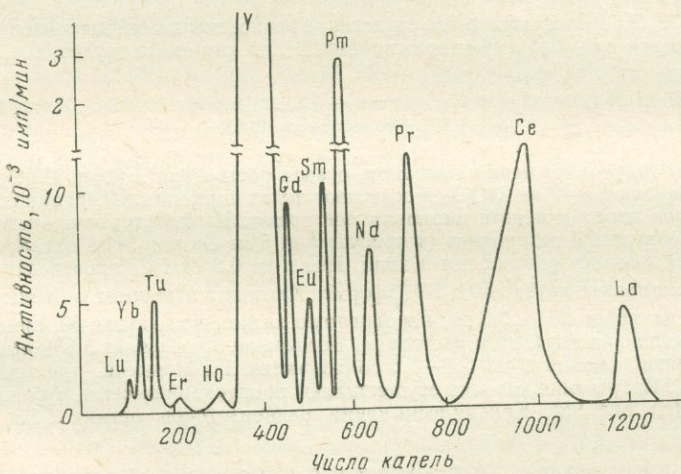


Рис. 98. Хроматографическое разделение редкоземельных элементов, образующихся при делении ядер урана протонами с энергией 660 Мэв, на катионите дауэкс-50 (0,03 мм) [125]

Размеры колонки 250 × 2 мм. Элюент — 13,6%-ный раствор лактата аммония с рН 3,5. Скорость вымывания 0,03 мл/мин. Температура 75—80° С

Выделение прометия из продуктов облучения урана протонами с энергией 660 Мэв [125]

Пластинку облученного металлического урана растворяют в минимальном количестве конц. HCl, содержащей 10—20 мг Се и несколько капель H₂O₂. Раствор пропускают через колонку размером 0,8 × 10 см, наполненную анионитом дауэкс-1×8, находящимся в равновесии с конц. HCl. Колонку промывают двукратным объемом конц. HCl. Вытекающий из колонки раствор разбавляют до концентрации 0,5—3 М по HCl и еще раз пропускают через колонку с анионитом, приведенным в равновесие с HCl соответствующей концентрации. В промывных водах

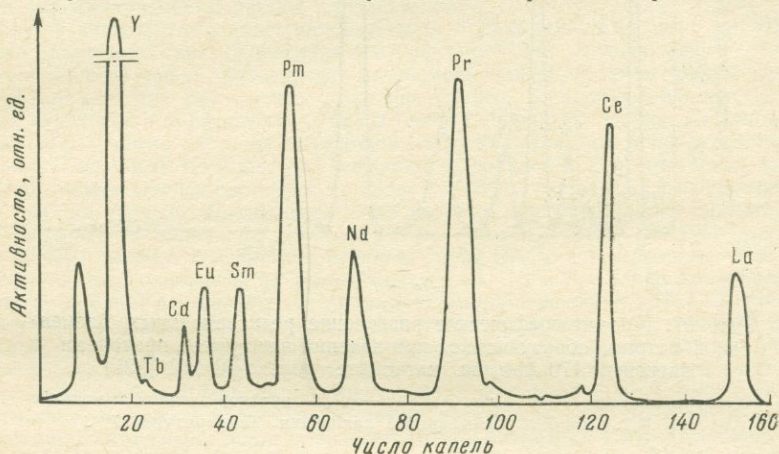


Рис. 99. Хроматографическое разделение редкоземельных элементов, образующихся при облучении торияионами O¹⁶, на катионите дауэкс-50×12 [16]

Размеры колонки 80 × 2 мм. Элюент — 0,35 М раствор лактата аммония (рН 4,55). Температура 87° С

осаждают гидроокись церия аммиаком, осадок растворяют в конц. HNO₃. К раствору добавляют 1—2 мг ZrOCl₂ и осаждают иодат циркония. Операции осаждения гидроокиси церия и иодата циркония повторяют. Из фильтрата производят двукратное осаждение гидроокиси (в присутствии 5 мг Ва или Sr) и оксалата церия. Осадок гидроокиси растворяют в конц. HCl и из 0,3 М HCl производят сорбцию РЗЭ на катионите дауэкс-50 в NH₄⁺ форме. Катионит переносят в верхнюю часть колонки размером 25 × 0,3 см, наполненную катионитом дауэкс-50, приведенным в равновесие с вымывающим раствором. Вымывание производят 3,6%-ным раствором лактата аммония с рН 3,4—3,5 со скоростью 1 капля/мин. при температуре 75—80° С. Нагревание колонки осуществляют пропусканием через рубашку паров бензола (см. рис. 95). Кривая вымывания радиоизотопов легких РЗЭ дана на рис. 98.

Выделение прометия из продуктов облучения тория и урана многозарядными ионами [13, 16, 18]

Из исследуемого азотнокислого раствора (2 М HNO₃) вместе с носителем La³⁺ осаждают фториды осколочных РЗЭ, актинидов, Pa (V), Zr, Ra, Pb, Bi. (При выделении прометия из тория в начале осаждают его в виде иодата.) Осадок фтори-

дов переводят в гидроокиси, которые растворяют в конц. HCl. Раствор разбавляют до 0,05 M HCl и переносят в колонку размером 2×100 мм методом прямой адсорбции на верхний слой катионита дауэкс-50 \times 12. Колонку промывают 0,35 M раствором лактата аммония с рН 4,55 при 87° С со скоростью 1 капля/мин. Полученная хроматограмма приведена на рис. 99.

Выделение прометия из продуктов облучения урана γ -квантами [197]

1 г облученной U_3O_8 растворяют в 2 мл конц. HNO_3 при нагревании, добавляют растворы нитратов свинца (20 мг Pb) и церия (15 мг Ce), охлаждают и прибавляют 15 мл дымящей HNO_3 (уд. вес 1,5). После охлаждения в течение 5 мин. осадок нитрата свинца отделяют центрифугированием и переосаждают. Фильтраты упаривают до 2 мл, разбавляют водой до 15 мл, прибавляют раствор циркония (20 мг Zr) и осаждают фторид церия добавлением смеси $HF + NH_4F$. Осадок промывают водой и растворяют в смеси H_3BO_3 и HNO_3 . К раствору прибавляют 2 г кристаллического $KBrO_3$, раствор железа (3 мг Fe) и осаждают $Ce(JO_3)_4$ добавлением 15—17 мл 0,35 M раствора KJO_3 . Смесь охлаждают льдом в течение 10 мин. при перемешивании и фильтруют. Из фильтрата осаждают $Fe(OH)_3$ осторожным прибавлением NH_4OH . Осадок промывают 2 раза горячей водой и растворяют в 4 мл конц. HCl. Из раствора экстрагируют железо амилацетатом (4 раза). Водную фазу выпаривают в платиновой чашке, остаток прокавливают и обрабатывают 1—2 мл конц. HNO_3 и несколькими каплями 30%-ной H_2O_2 . Раствор выпаривают на водяной бане, добавляют несколько капель конц. HCl и выпаривают 2 раза с водой для удаления кислоты. Прибавляют 0,7 мл 0,01%-ного раствора комплексона III (рН 1,94) и 1 мл раствора церия (0,001 мг Ce) для предотвращения адсорбции радиоизотопов редкоземельных элементов. Разделение радиоизотопов проводят с помощью метода непрерывного электрофореза при падении напряжения около 10 в/см. Скорость поступления разделяемой смеси в электролитическую ячейку составляет 1,5 мл/час. Разделение суммы радиоизотопов P3Э, содержащихся в 0,7 мл раствора, занимает 86 мин.

В работе [166] описан усовершенствованный метод выделения Pm из продуктов облучения урана γ -квантами. Предлагается в качестве неизотопного носителя использовать Th вместо Ce, что значительно сокращает время анализа (до 1,5—2 час.). Выход Pm^{147} составляет 80—90%.

Выделение из продуктов облучения гафния протонами с энергией 660 Мэв [143]

0,15—0,20 г облученной двуокиси гафния растворяют в небольшом количестве смеси 2 N H_2SO_4 и конц. HF, содержащей 4—6 мг La в виде нитрата; производят осаждение LaF. Осадок переосаждают, растворяют при нагревании в нескольких каплях конц. H_2SO_4 . Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в воде и осаждают $La(OH)_3$ добавлением аммиака. Осадок промывают и растворяют в разбавленной HCl. Добавляют хлориды бария и стронция (по 5 мг Ba и Sr) и снова осаждают гидроокись лантана аммиаком. Осадок растворяют в минимальном количестве 0,1 M HCl, раствор упаривают до объема 2—3 капель и переносят в колонку (высотой 15—20 см и диаметром 0,3 см), наполненную катионитом КУ-2. Вымывание радиоактивных P3Э проводят 0,4 M раствором молочной кислоты с рН 3,4 до фракции тербия, а затем легкие P3Э разделяют при рН 3,7. Скорость протекающей реакции 0,04 мл/мин, температура 90° С.

Выделение прометия из продуктов облучения эрбия протонами с энергией 660 Мэв [188]

Облученную Er_2O_3 растворяют в 8—10 мл конц. HCl , к которой добавляют одну каплю HF для ускорения растворения. Смесь подогревают до полного растворения Er_2O_3 , раствор разбавляют до 60—100 мл и пропускают со скоростью 7 мл/мин через хроматографическую колонку с силикагелем (см. рис. 81, стр. 164). Разделение РЗЭ, вымытых в первых 100 мл 2,9 М HCl , проводят следующим образом. Осаждают фториды РЗЭ вместе с 4—5 мг LaF_3 после добавления 20 мл конц. HF . Фторид лантана растворяют в 5 мл насыщенного раствора H_3BO_3 в 0,15 М HCl . Из раствора La и другие РЗЭ количественно сорбируют 20 мг катионита дауэкс-50×8. Катионит промывают 0,1 М раствором NH_4Cl , затем водой и переносят в верхнюю часть колонки, заполненной тем же катионитом. РЗЭ вымывают раствором α -оксиизомасляной кислоты с рН 4,6. Концентрация комплексообразователя в процессе элюирования возрастала от 0,18 до 0,5 М. Хроматограмма разделения представлена на рис. 82 (стр. 165).

ЛИТЕРАТУРА

1. Адамский Н. М., Карпачева С. М., Розен А. М. Сб. «Экстракция», вып. 2. М., Атомиздат, 1962, стр. 80.
2. Актиниды (Сборник под редакцией Г. Сиборга, Дж. Каца). М., ИЛ, 1955.
3. Алимарин И. П., Дзэ Юнь-сян. Вестник МГУ, сер. хим., № 2, 53 (1960).
4. Алимарин И. П., Павлоцкая Ф. И. Сб. «Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение)». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 162.
5. Алимарин И. П., Петрухин О. М. Ж. неорган. химии, 7, 1191 (1962).
6. Аналитическая химия урана. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 11.
7. Аникина Л. И., Карякин А. В. Усп. химии, 33, 1337 (1964).
8. Антонов П. Г. Автореферат кандидатской диссертации, ЛТИ им. Ленсавета, 1964.
9. Арон П. М. Атомная энергия, 5, 183 (1958).
10. Барановский В. И., Мурин А. Н., Преображенский Б. К., Материалы третьего совещания по нейтродефицитным изотопам (Дубна, 20—26 июня 1960 г.), т. 2. Дубна. Изд. отд. ОИЯИ, 1961, стр. 87.
11. Барановский В. И., Мурин А. Н., Преображенский Б. К. Радиохимия, 4, 470 (1962).
12. Батлер Т., Лембе Е., Раин А. Сб. «Получение и применение радиоактивных изотопов». М., Атомиздат, 1962, стр. 11.
13. Беранова Г., Брандштетр И., Друин В., Ермаков В., Зварова Т., Крживанек М., Малы Я., Поликанов С., Су Хун-гуй. Nucleonica, 7, 465 (1962).
14. Блок Р., Лестраиж Р., Цвейг Г. Хроматография на бумаге. М., ИЛ, 1954.
15. Бочкарев В. А., Лбов А. А. Сб. «Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов». М.—Л., изд-во «Наука», 1965, стр. 190.
16. Брандштетр И., Ван Тун-сен, Ермаков В. А., Звара И., Зварова Т. С., Кноблех В., Крживанек М., Малы Я., Су Хун-гуй. Радиохимия, 5, 715 (1963).
17. Брандштетр И., Звара И., Зварова Т., Кноблех В., Крживанек М., Малы Я., Су Хун-гуй. Радиохимия, 6, 479 (1964).
18. Брандштетр И., Звара Т. С., Крживанек М., Малы Я. Радиохимия, 5, 695 (1963).

19. Брандштетт И., Крживанек М., Малы Я., Су Хун-гуЙ. Радиохимия, 5, 699 (1963).
20. Брежнева Н. Е., Левин В. И., Корпусов Г. В., Манько Н. М., Богачева Е. К., Хорешко Л. Г., Платнов Г. Ф. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. М., Атомиздат, 1959, стр. 57.
21. Брежнева Н. Е., Левин В. И., Корпусов Г. В., Манько Н. М., Платнов Г. Ф. Радиохимия, 6, 67 (1964).
22. Брежнева Н. Е., Левин В. И., Корпусов Г. В., Патрушева Е. Н., Манько Н. М., Хорешко Л. И. Радиохимия, 6, 265 (1964).
23. Буланова И. Д., Воробьев А. М. Радиохимия, 6, 621 (1964).
24. Брюс Ф. Р. Химия ядерного горючего. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Госхимиздат, 1956, стр. 321.
25. Валь А., Боннер Н. Использование радиоактивности при химических исследованиях. М., ИЛ, 1954.
26. Вдовенко А. М. Изотопы и излучения в химии. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучения в народном хозяйстве и науке (4—12 апреля 1957 г.). М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 263.
27. Вдовенко В. М. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. М., Атомиздат, 1959, стр. 41.
28. Вдовенко В. М., Ковальская М. П. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Доклады советских ученых, т. 4. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. М., Атомиздат, 1959, стр. 34.
29. Вдовенко В. М., Ковалева Т. В., Рязанов И. А. Радиохимия, 5, 619 (1963).
30. Вдовенко В. М., Ковалева Т. В., Потапов В. Г. Радиохимия, 4, 34 (1962).
31. Вдовенко В. М., Ковальская М. П., Смирнова Е. А. Радиохимия, 3, 403 (1961).
32. Вдовенко В. М., Ковальская М. П., Смирнова Е. А. Радиохимия, 4, 610 (1962).
33. Вдовенко В. М., Ковальская М. П., Смирнова Е. А. Радиохимия, 7, 7 (1965).
34. Вдовенко В. М., Ковальская М. П., Ширинский Е. В. Радиохимия, 3, 3 (1961).
35. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г. Радиохимия, 3, 365 (1961).
36. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г. Радиохимия, 3, 555 (1961).
37. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Никитина С. А. Радиохимия, 3, 397 (1961).
38. Вильсон А. С. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 219.
39. Войтех О., Спицын Викт. И. Докл. АН СССР, 136, 339 (1961).
40. Вольхин В. В., Золотавин В. Л. Ж. прикл. химии, 34, 1218 (1961).
41. Гельман А. Д., Мефодьева М. П., Киселева Е. Д., Глазунов М. П., Кодочиков П. Н., Перетрухин В. Ф. Радиохимия, 6, 35 (1964).

42. Герлит Ю. В., Павлоцкая Ф. И., Родин С. С. Хим. наука и промышленность, 4, 465 (1959).
43. Горный Г. Я., Гаврилова Э. Ф. Укр. хим. ж., 19, 859 (1963).
44. Горшков В. К. Сб. «Физика и теплотехника реакторов». М. Атомиздат, 1958, стр. 104.
45. Гэинар И., Гэинар Э. Радиохимия, 4, 175 (1962).
46. Давыдов А. В., Палей П. Н. Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 15, 368 (1965).
47. Дзелепов Б. С., Пекар Л. К., Сергеев В. О. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
48. Дьячкова Р. А., Спицын Викт. И. Радиохимия, 6, 102 (1964).
49. Еремин Г. К., Каменев А. И., Мартыненко Л. И. Ж. неорган. химии, 6, 1487 (1961).
50. Ержабек В., Лаврухина А. К. Ж. неорган. химии, 3, 1703 (1958).
51. Жаровский Ф. Г., Шпак Э. А., Пискунова Э. В. Укр. хим. ж., 28, 1104 (1962).
52. Живописцев В. П., Калмыкова И. С. Уч. зап. Пермского ун-та, 25, 120 (1963).
53. Заринский В. А. Ж. физ. химии, 24, 662 (1950).
54. Зильберман Я. И. Основы химической технологии искусственных радиоактивных элементов. М., Атомиздат, 1961.
55. Золотов Ю. А., Нишанов Д. Радиохимия, 4, 241 (1962).
56. Иванов В. И. Кристаллография, 9, 655 (1964).
57. Казанцев Е. И., Кондратов П. И., Калининко Б. С., Гельман А. Д. Радиохимия, 4, 81 (1962).
58. Казанцев Е. И., Кудусов В. А. Радиохимия, 5, 231 (1963).
59. Каллер, Брус. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 9. Технология реакторов и химическая обработка ядерного горючего. Л., Госхимиздат, 1958, стр. 597.
60. Каплан Г. Е., Моисеев С. Д., Гаврилин В. М., Семенов Г. И., Воротилин В. П. Сб. «Экстракция», вып. 2. М., Атомиздат, 1962, стр. 154.
61. Карпачева С. М., Адамский Н. М., Борисов В. В. Радиохимия, 4, 291 (1963).
62. Катыхин Г. С. Ж. аналит. химии, 20, 615 (1965).
63. Кейлеманс А. Хроматография газов. М., ИЛ, 1959.
64. Климов И. Т. Гидрохимические материалы, 37, 114 (1964).
65. Климаев В. М., Сенявин М. М. Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 118.
66. Кноблох В. Кандидатская диссертация. М., ГЕОХИ АН СССР, 1964.
67. Кольман С. Ф., Браун К. В., Мур Дж Г., Аллен К. А. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958 г.). Избранные доклады иностранных ученых, т. 7. М., Атомиздат, 1959, стр. 352, 364.
68. Коренман И. М. Ж. общ. химии, 24, 1910 (1954).
69. Корлисс У. Атомная техника за рубежом, № 1, 3 (1961).
70. Корпусов Г. В., Крылов Ю. С., Жиров Е. П. Сб. «Редкоземельные элементы». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 211.
71. Корпусов Г. В., Патрушева Е. Н. Сб. «Редкоземельные элементы». Там же, стр. 195.
72. Корпусов Г. В., Патрушева Е. Н., Петракова Н. П., Соколова В. Ф. Там же, стр. 224.
73. Краус К. А., Нельсон Ф. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. Ядерная химия и действие излучения. М., Госхимиздат, 1958, стр. 144.
74. Крестов Г. А. Радиохимия, 5, 258 (1963).
75. Крестов Г. А. Радиохимия, 7, 306 (1965).
76. Крисс Е. Е., Шека З. А. Радиохимия, 4, 312 (1962).

77. Кузнецова А. А., Самойлов О. Я., Тихомиров В. И. *Радиохимия*, 3, 10 (1961).
78. Кутейников А. Ф., Бродская В. М. *Ж. аналит. химии*, 17, 305 (1962).
79. Лаврухина А. К. Докторская диссертация. М., ГЕОХИ АН СССР, 1955.
80. Лаврухина А. К. *Ж. аналит. химии*, 12, 41 (1957).
81. Лаврухина А. К. *Ж. неорганической химии*, 3, 129 (1958).
82. Лаврухина А. К., Гольдманский В. И., Колесов Г. М., Минарик Е. Ф., Тан Сяо-ен. Сб. «Физика деления атомных ядер», М., Атомиздат, 1962, стр. 211.
83. Лаврухина А. К., Гречищева И. М. Отчет ГЕОХИ АН СССР, 1957.
84. Лаврухина А. К., Колесов Г. М. *Радиохимия*, 3, 724 (1961).
85. Лаврухина А. К., Колесов Г. М. Сб. «Редкоземельные элементы», М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 369.
86. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен. Докл. АН СССР, 134, 1406 (1960).
87. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен, Изв. АН СССР, сер. физич., 24, 1113 (1960).
88. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен. Материалы третьего совещания по нейтронодефицитным изотопам (Дубна, 20—28 июня 1960 г.), т. 2. Дубна, Изд. отд. ОИЯИ, 1961, стр. 121.
89. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен. *Radioisotopes in the physical Sciences and Industry*. IAEA, Vienna, 1962, p. 371.
90. Лаврухина А. К., Колесов Г. М., Тан Сяо-ен. *Радиохимия*, 6, 62 (1964).
91. Лаврухина А. К., Ким Юн-жин, Кноблех В. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 9 (12), 179 (1958).
92. Лаврухина А. К., Малышева Т. В., Павлоцкая Ф. И. *Радиохимический анализ*. М., Изд-во АН СССР, 1963.
93. Лаврухина А. К., Павлоцкая Ф. И. Изотопы и излучения в химии. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (4—12 апреля 1957 г.). М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 294.
94. Лаврухина А. К., Павлоцкая Ф. И., Позняков А. А., Гречищева И. М. *Ж. неорганической химии*, 3, 82 (1958).
95. Лаврухина А. К., Родин С. С. *Радиохимия*, 2, 83 (1960).
96. Лаврухина А. К., Чжу Пей-цзи. *Радиохимия*, 1, 530 (1959).
97. Лаврухина А. К., Юкина Л. В., Хромченко З. В. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 14, 202 (1963).
98. Лапицкий А. В., Руденко Н. П., Абдель Гавад Саид. *Радиохимия*, 6, 617 (1964).
99. Ласкорин Б. Н., Гольяко З. Ш., Скороваров Д. И. Сб. «Экстракция», т. 2. М., Атомиздат, 1962, стр. 190.
100. Ласкорин Б. Н., Кузнецов В. А. Там же, стр. 209.
101. Латимер В. *Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах*. М., ИЛ, 1954.
102. Лебедев И. А., Пирожков С. В., Семочкин В. М., Яковлев Г. Н. *Радиохимия*, 3, 760 (1961).
103. Левин В. И. Сб. «Методы получения и измерения радиоактивных препаратов», М., Атомиздат, 1960, стр. 14.
104. Левин В. И. Сб. «Экстракция», т. 1. М., Атомиздат, 1962, стр. 143.
105. Левин В. И., Брежнева Н. Е., Ратникова М. Г. *Радиохимия*, 7, 346 (1965).
106. Левин В. И., Корпусов Г. В., Манько Н. М., Патрушева Е. Н., Прохорова Н. П., Платнов Г. Ф. *Атомная энергия*, 15, 138 (1963).
107. Марков В. К. Труды комиссии по аналит. химии АН СССР, 14, 99 (1963).

108. Марков В. К., Верный Е. Д., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В. Уран. Методы его определения. М., Атомиздат, 1964.
109. Маслова Г. В., Назаров П. П., Чмутов К. В. Ж. неорган. химии, 5, 359 (1960).
110. Михайлов В. А., Торгов В. Г., Мелехина Н. Ф. Ж. неорган. химии, 6, 1458 (1961).
111. Моисеенко Э. И., Розен А. М. Радиохимия, 2, 274 (1960).
112. Моргунов А. Ф., Фомин В. В. Ж. неорган химии, 8, 508 (1963).
113. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
114. Москвин Л. Н. Радиохимия, 5, 147 (1963).
115. Москвин Л. Н., Новиков В. Т. Сб. «Радиохимические методы определения микроэлементов». М.—Л., изд-во «Наука», 1965, стр. 95.
116. Москвин Л. Н., Преображенский Б. К. Там же, стр. 85.
117. Москвин Л. Н., Томилов С. Б. Там же, стр. 93.
118. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Полуэктова В. Н. Радиохимия, 5, 497 (1963).
119. Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
120. Новиков Г. И., Поляченко О. Г. Усп. химии, 33, 732 (1964).
121. Новосельская Н. Докл. АН СССР, 74, 921 (1950).
122. Нэрн Дж. С., Коллиз Д. А., Мак-Кей Н. А., Мэддок А. Г. Химия радиоэлементов и радиационных превращений. Избранные доклады иностранных ученых на II Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 5. М., Атомиздат, 1959, стр. 347.
123. Озиранер С. Н., Газнев Г. А., Яновский М. Н., Корняков В. С. Зав. лаб., 25, 760 (1959).
124. Павлоцкая Ф. И., Лаврухина А. К. Атомная энергия, 1, 115 (1956).
125. Павлоцкая Ф. И., Лаврухина А. К. Ж. эксп. теорет. физики, 34, 1058 (1958).
126. Пальшин Е. С., Золотов Ю. А. Радиохимия, 1, 482 (1959).
127. Пальшин Е. С., Мясоедов Б. Ф., Новиков Ю. П. Ж. аналит. химии, 18, 657 (1963).
128. Паппард Д. Ф., Ферис Дж. П., Грей П. Р., Мэзон Г. У. Сб. «Скандий». М., ИЛ, 1958, стр. 67.
129. Парамонова В. И., Солнцева Л. В. Радиохимия, 5, 608 (1963).
130. Паткин П. Н. Докл. Моск. с.-х. Академии им. К. А. Тимирязева, вып. 34, 212 (1958).
131. Патрушева Е. Н., Брежнева Н. Е., Корпусов Г. В. Радиохимия, 2, 541 (1960).
132. Пахолков В. С. Радиохимия, 5, 59 (1963).
133. Пахолков В. С. Сб. «Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов». М.—Л., Изд-во «Наука», 1965, стр. 162.
134. Пахолков В. С. Там же, стр. 169.
135. Пахолков В. С. Там же, стр. 174.
136. Пахолков В. С. Там же, стр. 178.
137. Пахолков В. С., Стихин В. С. Там же, стр. 165.
138. Пекер Л. К. Изв. АН СССР, сер. физич., 28, 302 (1964).
139. Пеннемен Р., Кинен Т. Радиохимия америдия и юрия. М., ИЛ, 1961.
140. Перлман И., Гиорсо А., Сиборг Г. Усп. физ. наук, 42, 220 (1950).
141. Петржак К. А., Седлецкий Р. В. Атомная энергия, 15, 308 (1963).
142. Поздняков А. А. Ж. аналит. химии, 11, 566 (1956).
143. Поздняков А. А. Кандидатская диссертация, ГЕОХИ АН СССР, 1961.

144. Преображенский Б. К. Хим. наука и промышленность, 4, 521 (1959).
145. Преображенский Б. К. Сб. «Радиохимия и химия ядерных процессов». Л., Госхимиздат, 1960, стр. 385.
146. Преображенский Б. К., Калямин А. В., Лилова О. М. Радиохимия, 2, 239 (1962).
147. Преображенский Б. К., Лилова О. М., Добронравова А. Н., Тетерин Е. Д. Ж. неорган. химии, 1, 2294 (1956).
148. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1955, стр. 96.
149. Пушленков М. Ф., Комаров Е. В., Шувалов О. Н. Радиохимия, 2, 537 (1960).
150. Пушленков М. Ф., Комаров Е. В., Шувалов О. Н. Радиохимия, 4, 543 (1962).
151. Пушленков М. Ф., Никитина Г. П., Воден В. Г. Радиохимия, 2, 215 (1960).
152. Рик Г. Р., Крижанский Л. М., Добронравова А. Н., Ловцюс А. В. Тр. Радиевого ин-та им. В. Г. Хлопина, 7, № 1, 102 (1956).
153. Рик Г. Р., Крижанский Л. М., Добронравова А. Н., Ловцюс А. В. Там же, 109 (1956).
154. Розен А. М., Моисеенко Э. Н. Ж. неорган. химии, 4, 1209 (1959).
155. Рябчиков Д. И., Волюнец М. П. Ж. аналит. химии, 19, 642 (1964).
156. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. Аналитическая химия тория. М., Изд-во АН СССР, 1960.
157. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., изд-во «Наука», 1966.
158. Рябчиков Д. И., Скляренко Ю. С., Строганова Н. С. Ж. неорган. химии, 4, 1985 (1959).
159. Рябчиков Д. И., Скляренко Ю. С., Строганова Н. С. Ж. неорган. химии, 4, 2682 (1959).
160. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Докл. АН СССР, 51, 287 (1946).
161. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 44.
162. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Усп. химии, 16, 461 (1947).
163. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Усп. химии, 24, 260 (1955).
164. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Сб. «Редкоземельные элементы». М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 134.
165. Самойлов О. Я., Тихомиров В. И., Ионов В. П., Кузнецова А. А. Радиохимия, 3, 14 (1961).
166. Седлецкий Р. В., Петржак К. А. Радиохимия, 4, 99 (1962).
167. Сенявин М. М. Сб. «Ионный обмен и его применение». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 84.
168. Сенявин М. М., Сорочан А. К. Ж. неорган. химии, 3, 301 (1958).
169. Старик И. Е., Ампелогова Н. И. Радиохимия, 3, 261 (1961).
170. Старик И. Е., Ампелогова Н. И., Гинзбург Ф. Л., Ламберт М. С., Скульский И. А., Щебетковский В. Н. Радиохимия, 1, 370 (1959).
171. Старик И. Е., Гинзбург Ф. Г. Радиохимия, 1, 171 (1959).
172. Старик И. Е., Елизарова А. Н., Ильменкова Л. И., Щебетковский В. Н., Чубаров М. Н., Смирнов В. В. Радиохимия, 4, 620 (1962).
173. Старик И. Е., Ламберт М. С. Ж. неорган. химии, 3, 136 (1958).
174. Стары И. Препринт ОИЯИ (Дубна), Р-2000, 1965.
175. Степанов А. В. Автореферат кандидатской диссертации, ЛГУ, 1959.
176. Степанов А. В., Шведов В. П. Радиохимия, 1, 668 (1959).
177. Субботина А. И. Труды по химии и хим. технологии, 1958, 72.

178. Сурков Ю. А. Докл. АН СССР, 115, 904 (1957).
179. Тихомиров В. И., Кузнецова А. А., Баторская Э. Д. Радиохимия, 6, 173, 182, 187 (1964).
180. Тронова И. Н., Тихомирова Е. А., Шлягин К. Н. Сб. «Методы получения радиоактивных препаратов». М., Атомиздат, 1962, стр. 147.
181. Украинцев Е. В., Кашеев Н. В. Радиохимия, 4, 279 (1962).
182. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. М., Атомиздат, 1960.
183. Фу И-бей. Автореферат кандидатской диссертации, ЛТИ им. Ленсовета, 1960.
184. Хайд Э. К. Сб. «Химия ядерного горючего». М., Госхимиздат, 1956, стр. 393.
185. Хайд И. Радиохимия франция и тория. М., ИЛ, 1961.
186. Хайс И. М., Мацек К. Хроматография на бумаге. М., ИЛ, 1962.
187. Халкин В. А., Палей П. Н., Немодрук А. А. Радиохимия, 5, 215 (1963).
188. Херрманн Э., Гроссе-Рюкен Х., Лебедев Н. А., Халкин В. А. Радиохимия, 6, 756 (1964).
189. Церковницкая И. А., Чарыков А. К. Радиохимия, 4, 184 (1962).
190. Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., 2, 276 (1940).
191. Чмутова М. К., Золотов Ю. А. Радиохимия, 6, 640 (1964).
192. Чмутова М. К., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. Ж. аналит. химии, 18, 588 (1963).
193. Чувелева Э. А., Назаров П. П., Чмутов К. В. Ж. физ. химии, 36, 1022 (1962).
194. Шведов В. П., Антонов П. Г. Радиохимия, 5, 342 (1963).
195. Шведов В. П., Антонов П. Г. Радиохимия, 5, 616 (1963).
196. Шведов В. П., Мусаев Ш. А. Радиохимия, 1, 465 (1959).
197. Шведов В. П., Петржак К. А., Седлецкий Р. В., Степанов А. В. Радиохимия, 2, 711 (1960).
198. Шведов В. П., Степанов А. В. Радиохимия, 1, 112 (1959).
199. Шведов В. П., Степанов А. В. Радиохимия, 1, 162 (1959).
200. Шведов В. П., Степанов А. В. Радиохимия, 2, 65 (1960).
201. Шведов В. П., Степанов А. В. Радиохимия, 2, 261 (1960).
202. Шведов В. П., Фу И-бей. Радиохимия, 2, 57 (1960).
203. Шведов В. П., Фу И-бей. Радиохимия, 2, 231 (1960).
204. Шведов В. П., Фу И-бей. Радиохимия, 2, 714 (1960).
205. Шведов В. П., Фу И-бей. Радиохимия, 4, 457 (1962).
206. Шевченко В. Б., Повицкий Н. С., Соловкин А. С., Шилин И. В., Луничкина К. П., Цветкова З. Н. Ж. неорган. химии, 3, 2109 (1958).
207. Шевченко В. Б., Соловкин А. С., Шилин И. В., Кириллов Л. М., Родионов А. В., Баландина В. В. Радиохимия, 1, 257 (1959).
208. Шевченко В. Б., Соловкин А. С., Шилин И. В., Кириллов Л. М., Родионов А. В., Баландина В. В. Радиохимия, 2, 281 (1960).
209. Шевченко В. Б., Шмидт В. С. Радиохимия, 3, 121 (1961).
210. Шевченко В. Б., Шмидт В. С., Ненарокомов Э. А. Ж. неорган. химии, 5, 2354 (1960).
211. Шевченко В. Б., Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Ненарокомов Э. А. Сб. «Экстракционное извлечение элементов», т. 1. М., Атомиздат, 1961.
212. Шевченко В. Б., Шилин И. В., Соловкин А. С. Ж. неорган. химии, 3, 225 (1958).
213. Шезн А., Реньо П. Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 174.
214. Шпачек В. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 599.

215. Штуккенберг Ю. М., Дробот В. И. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиосактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (4—12 апреля 1957 г.). Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 270.
216. Эфендиева Н. Г., Алекперов Р. А. *Азерб. химич. ж.*, № 2, 110 (1965).
217. Якубсон С. И., Костромина Н. А. *Ж. неорган. химии*, 2, 349 (1957).
218. Abe I. *Nucl. Sci. Abs.*, 19, № 13828 (1965).
219. Alexa J. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 30, 2344 (1965).
220. Allen K. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4133 (1958).
221. Alstead J., Pappas A. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 222 (1960).
222. Antal P., Korkisch J., Hecht F. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 251 (1960).
223. Asselin G. F., Andrieth L. F., Comings E. W. *J. Phys. Colloid. Chem.*, 54, 640 (1950).
224. Aykin A. M. *Chem. Eng. Progr.*, 53, 82 (1957).
225. Baba C. V. K., Ewan G. T., Suárez J. F. *Nucl. Phys.*, 43, 264 (1963).
226. Bächmann K. *Radiochim. Acta*, 4, 124 (1965).
227. Baes C. F. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 707 (1962).
228. Ballou N. *Phys. Rev.*, 73, 630 (1948).
229. Banks C. V., Thompson J. A., O'Langhlin J. W. *Analyt. Chem.*, 30, 1792 (1958).
230. Banoncelli F., Scibona G., Zifferero M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 541 (1962).
231. Banoncelli F., Scibona G., Zifferero M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 547 (1962).
232. Barnes R. H., Ritzman R. L., Fircher J. F., Sunderman D. N. *Nucl. Sci. Abst.*, 1965, 1960.
233. Bauman W. C., Eichhorn J. *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2830 (1947).
234. Bear J. L., Chopping G. R., Quagliano J. V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1601 (1962).
235. Bear J. L., Chopping G. R., Quagliano J. V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 513 (1963).
236. Belloni J., Haissinsky M., Salama H. N. *J. Phys. Chem.*, 63, 881 (1959).
237. Beňadik A. *Sbornik referatů III Celostátní radiochemické konference. Liblice, 28/IX—1/X, 1964*, p. 146.
238. Beranová H., Novák M. *Sbornik referatů III Celostátní radiochemické konference. Liblice, 28/IX—1/X, 1964*, p. 12.
239. Bergström B., Rydberg J. *Acta Chem. Scand.*, 11, 1173 (1957).
240. Bertelsen U., Ewan G. I., Nelson H. L. *Nucl. Phys.*, 50, 657 (1964).
241. Bildstein H., Parker W., Riedl H. *Atompraxis*, 11, 155 (1965).
242. Bizot G., Tremillon B. *Bull. Soc. Chim. France*, 1, 122 (1959).
243. Blaedel W. J., Olsen E. D., Buchanan R. F. *Analyt. Chem.*, 32, 1866 (1960).
244. Blincol C. *Nucleonics*, 14, № 8, 82 (1956).
245. Blomcke J. O. *Nuclear properties of U²³⁵ fission products, ORNL-1783* 1955.
246. Bobtelsky M., Grans B. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1990 (1954).
247. Bock R., Bock E. *Z. anorg. allg. Chem.*, 263, 146 (1950).
248. Boni A. L. *Analyt. Chem.*, 32, 599 (1960).
249. Bouissières G., Haissinsky M., Legoux Y. *Bull. Soc. Chim. France*, 1028 (1961).
250. Bosholm J., Grosse R. H. *J. pract. Chem.*, 26, 83 (1964).
251. Bothe W. *Z. Naturforsch.*, 1, 179 (1946).

252. Boyd G. E. *J. Chem. Educ.*, **36**, 3 (1959).
253. Britt R. D. *Analyt. Chem.*, **33**, 602 (1961).
254. Bruno M., Barbieri R. *Gazz. Chim. ital.*, **91**, 1055 (1961).
255. Bruno M., Croatto U. *Nature (Engl.)*, **183**, 601 (1959).
256. Brooksbank W. A., Leddicotte G. W. *J. Phys. Chem.*, **57**, 819 (1953).
257. Brown W. G. *Nucl. Sci. Abs.*, **1965**, 11170.
258. Brown K. B., Coleman C. F., Crouse D. J., Ryan A. D. U. S. Atomic Energy Commission Document ORNL-2443, 1958.
259. Brown W. B., Steinbach J. E., Wagner W. F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 19 (1960).
260. Bruce F. R. *Progress in nuclear Energy, Series III. Process chemistry*, vol. 1. L.—N. Y., Pergamon Press, 1956, p. 130.
261. Buckingham J. S. Contract AT (45-1), 1964; Цит. по *Nucl. Sci. Abs.*, **1965**, 18048.
262. Budick B., Marrus R. *Phys. Rev.*, **132**, 723 (1963).
263. Bunney L. R., Ballon N. E., Pascual J., Foti S. *Analyt. Chem.*, **31**, 324 (1959).
264. Bunney L. R., Freiling E. C., McIsaac L. D., Scadden E. M. *Nucleonics*, **15**, 81 (1957).
265. Bunney L. R., Scadden E. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1795 (1964).
266. Burke D. G., Johns M. W. *Can. J. Phys.*, **41**, 1924 (1963).
267. Burke D. G., Law M. E., Iohus M. W. *Can. J. Phys.*, **41**, 57 (1963).
268. Burkhart L. E., Peed W. F., Spitzer E. J. *Phys. Rev.*, **75**, 86 (1949).
269. Bursfall F. H., Wells R. A. *Analyst*, **76**, 396 (1951).
270. Butler T. A., Ketchen E. E. *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 651 (1961).
271. Cacciari A., DeLeone R. *Energia Nucleare*, **3**, 176, 368 (1956).
272. Carnall W. T., Fields P. R., Toogood G. E. *J. Phys. Chem.*, **68**, 2351 (1964).
273. Carron M. K., Skinner D. L., Stevens R. E. *Analyt. Chem.*, **27**, 1058 (1955).
274. Cerrai E., Testa C. *J. Chromatogr.*, **5**, 442 (1961).
275. Cerrai E., Testa C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1045 (1963).
276. Cerrai E., Triulzi C. *J. Chromatogr.*, **16**, 365 (1964).
277. Chopping G. R., Chatham-Strode A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 377 (1960).
278. Chopping G. R., Harvey B. G., Thompson S. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 66 (1956).
279. Chopping G. R., Silva R. I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 153 (1956).
280. Chopping G. R., Strazik W. F. *Inorg. Chem.*, **4**, 1250 (1965).
281. Coleman J. S., Penneman R. A., Keenan T. K., La-Mar L. E., Armstrong D. E., Asprey L. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 328 (1956).
282. Coleman C. F., Brown K. B., Moore J. G., Crouse D. E. *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1756 (1958).
283. Conway J. G., Gruber J. B. *J. Chem. Phys.*, **32**, 1586 (1960).
284. Cornish F. W., Phillips G., Thomas A. *Can. J. Chem.*, **34**, 1471 (1956).
285. Coryell C. D., Sugarman N. *Radiochemical Studies: The Fission Products*, vol. 3. N. Y.—Toronto—L., McGraw-Hill book company, 1951, p. 2003.
286. Crouch E. A. C., Swainbank I. G. *Proc. Intern. Sympos., Microchem. (Birmingham, 1958)*. Oxford—L.—N. Y.—P., 1960, p. 220.
287. Crouthamel C. E., Fugge A. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 240 (1958).
288. Culler F. L. *Progress in nuclear Energy, Ser. III. Process chemistry*. L.—N. Y., Pergamon press, 1956, p. 172.

289. Cuninghame J. G., Sizeland M. L., Willis H. H., Eakins J., Mereer E. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 163 (1955).
290. Currie W. M., Dougan P. W. *Nucl. Phys.*, **61**, 561 (1965).
291. Danon J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 237 (1958).
292. Danon J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 422 (1959).
293. De Antil K., Khopkar S. M. *J. Scient. Industr. Res.*, **A21**, 195 (1962).
294. Deelstra H., Verbeek F. J. *Chromatogr.*, **17**, 558 (1965).
295. De Wet W. J., Crouch E. A. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1735 (1965).
296. Diamond R. M., Street K., Seaborg G. T. Report UCRL-1034, Dec. (1950).
297. Diamond R. M., Street K., Seaborg G. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1954).
298. Dodson R. W., Forney G. J., Swift E. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2573 (1936).
299. Dolar D., Draganic Z. *Rec. trav. inst. research. struct. mat.*, **2**, 77 (1953).
300. Druding L. F., Corbett J. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2462 (1961).
301. Dupuis T. *Chim. Anal.*, **45**, 530 (1963).
302. Duyckaerts G., Dreze P., Simon A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **13**, 332 (1960).
303. Duyckaerts G., Fuger J. *Analyt. chim. acta*, **14**, 243 (1956).
304. Dyer A., Fawcett J. M., Potts D. U. *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **15**, 377 (1964).
305. Dyrssen D. *Svensk. Kem. Tidskr.*, **66**, 234 (1954).
306. *Electronics*, 20/III, 1959.
307. Everling F., Konig L. A., Mattauch J. H. E., Wapstra A. H. *Nucl. Phys.*, **18**, 529 (1960).
308. Ewan G. T., Tavendale A. J. *Can. J. Phys.*, **42**, 2286 (1964).
309. Faris J. P. *Analyt. Chem.*, **2**, 209 (1960).
310. Faris J. P., Buchanan R. F. *Analyt. Chem.*, **36**, 1157 (1964).
311. Feldman B. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3841 (1949).
312. Fényes T., Bödy Z. *Acta Phys. Acad. Scient. Hung.*, **16**, 299 (1964).
313. Fidelis I., Siekierski S. *J. Chromatogr.*, **17**, 542 (1965).
314. Fischer W., Bock R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **249**, 146 (1942).
315. Fischer W., Braune G., Dietz W., Jübermann O., Krause G., Niemann K. D. *Angew. Chem.*, **66**, 317 (1954).
316. Fischer V. K., Remler E. A. *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, **3**, 63 (1961).
317. Fletcher I. M. *Process chemistry*. V. S. Pergamon Press, 1958, p. 106.
318. Flicker H., Lofersk J. J., Ellemant T. S. *Trans. Electron Devices*, ED-11, **2**, 1964.
319. Florkowski T. *Kernenergie*, **7**, 172 (1964).
320. Freiling E. C., Bunney L. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1021 (1954).
321. Freiling E. L., Pascual J., Deluechi A. A. *Analyt. Chem.*, **31**, 330 (1959).
322. Fritz J. S., Greene R. G. *Analyt. Chem.*, **36**, 1095 (1964).
323. Fritz J. S., Umbreit G. R. *Analyt. Chim. acta*, **19**, 509 (1958).
324. Fronaeus S., Östman G. *Acta Chem. Scand.*, **9**, 902 (1955); **10**, 320 (1956).
325. Fuger J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 263 (1961).
326. Gerontopoulos P. Th., Rigali L., Barbano P. G. *Radiochim. Acta*, **4**, 75 (1963).
327. Gillette J. H. ORNL-TM-890, 1964.
328. Glueckauf E., MacKay H. A. C., Mathieson A. K. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 437 (1951).
329. Goble A. G., Maddock A. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 94 (1958).
330. Golden J., Maddock A. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 46 (1956).
331. Gordon L., Feibush A. *Analyt. Chem.*, **27**, 1050 (1955).

332. Gorski A., Kloczko K. J. *Chromatogr.*, **2**, 634 (1959).
333. Gruber J. B., Conway J. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 303 (1960).
334. Gruzensky W. G., Eugel G. T. *Trans. AIME*, **215**, 738 (1959).
335. Guest K. J., Zimmerman V. B. *Analyt. Chem.*, **27**, 931 (1955).
336. Hagemann F. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 768 (1950).
337. Hahn R. B., Smith D. L. *Talanta*, **7**, 291 (1961).
338. Hamaguchi H., Haishimoto I., Narusawa Y. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **80** (1), 43 (1959).
339. Hall K. L., Templeton D. H. Report UCRL-957, Oct., 20 (1950).
340. Hallden N. A., Fisenne I. M. *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, **14**, 529 (1964).
341. Hamaguchi H., Ishida K., Hikawa I., Kuroda R. *Analyt. Chem.*, **37**, 1283 (1965).
342. Hamaguchi H., Ohuchi A., Onuma N., Kuroda R. *J. Chromatogr.*, **16**, 396 (1964).
343. Hamaguchi H., Ohuchi A., Shimizu T., Onuma N., Kuroda R. *Analyt. Chem.*, **36**, 2304 (1964).
344. Harpster J. W., Casper K. J. *Nucl. Phys.*, **52**, 496 (1964).
345. Hayden R., Lewis L. *Phys. Rev.*, **70**, 11 (1946).
346. Healy T. V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 314 (1961).
347. Healy T. V. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 328 (1961).
348. Herczyńska E. *Nukleonika*, **5**, 195 (1960).
349. Herczyńska E., Campbell I. G. *Z. phys. Chem.*, **213**, 241 (1960).
350. Herczyńska E., Campbell I. G. *Z. phys. Chem.*, **215**, 248 (1960).
351. Herris J., Yntema L., Hopkins B. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1594 (1926); *Nature (Engl.)*, **117**, 792 (1926); *Science*, **63**, 575 (1926).
352. Hesford E., Jackson E. E., McKay H. A. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 279 (1959).
353. Hiller D. M., Marten D. S. *Phys. Rev.*, **90**, 581 (1953).
354. Hofman-Band N., Wulff J. *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1230 (1955).
355. Holleck L., Noddack W. *Angew. Chem.*, **50**, 819 (1937).
356. Holm L. W., Chopping G. R., Moy D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 251 (1961).
357. Hovi V. *Ann. Acad. Sci. Fennica*, **6A**, № 16 (1959).
358. Huffman E. H., Oswalt R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3323 (1950).
359. Hulet E. K., Gumacher R. G., Coops M. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 350 (1961).
360. Hyde E. K., Tolmach J. Report ANL-4248, April (1949).
361. Imre Z. *Z. anorg. allg. Chem.*, **164**, 214 (1927).
362. Imrišova D., Knobloch V. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **28**, 331 (1963).
363. Ishimori T. *Chin Taik Rhee. Japan Atomic Energy Res. Inst. Res. Inst. Repts.*, № 1039, 1962, p. 6.
364. Ishimori T., Watanabe K., Nakaruma E. *Bull. Chem. Japan*, **33**, 635 (1960).
365. *Isotopes Radiation Technol.*, **2**, 158 (1964—65).
366. Iugram M., Hess D., Hayden R., Parker G. *Phys. Rev.*, **71**, 743 (1947).
367. Iyer R. H., Mathews C. K., Ravindrann., Rengan K., Singh D. V., Ramaniah M. V., Sharma H. D. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 465 (1963).
368. Katzin L. I., Stoughton R. W. Report ANL-4035, Sept., 24 (1947).
369. Keder W. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 561 (1962).
370. Keder W. E., Sheppard J. C., Wilson A. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 327 (1960).
371. Kennedy J., Burford F. A., Sammes P. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 114 (1960).
372. Ketelle B. H., Boyd G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2800 (1947).
373. Ketelle B. H., Boyd G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1862 (1951).

374. Khopkar S. M., De A. K. *Analyt. chim. acta*, **23**, 147 (1960).
375. Kiba T., Ohashi S., Maeda T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 818 (1960).
376. Kistiakowska V. *Phys. Rev.*, **87**, 859 (1952).
377. Knobloch V., Urbaneč Z. *Congrés Inter. Chem. Indus., Liège, 1958; Compt. rend.*, **246**, 31 (1958).
378. Kohman T. *Phys. Rev.*, **73**, 16 (1948).
379. Konrad-Jakovac Z., Pučar Z. *J. Chromatogr.*, **7**, 380 (1962).
380. Korkisch J., Antal P., Hecht F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 247 (1960).
381. Korkisch J., Arrhenius G. *Analyt. Chem.*, **36**, 850 (1964).
382. Korkisch J., Farag A., Hecht F. *Mikrochim. acta*, № 3-4, 415 (1958).
383. Korkisch J., Haran I. *Talanta*, **11**, 1157 (1964).
384. Korkisch J., Zaky M. R., Hecht F. *Mikrochim. acta*, N 3-4, 485 (1957).
385. Korkisch J., Haran I., Arrhenius G. *Talanta*, **10**, 865 (1963).
386. Korkisch J., Tera F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 177 (1960).
387. Kotajima K. *Nucl. Phys.*, **39**, 89 (1962).
388. Kotlińska-Filipek B., Siekierski S. *Nucleonika*, **18**, 607 (1963).
389. Kraus K. A., Moore G. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 114 (1956).
390. Kraus K. A., Nelson F. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **7**, 31 (1957).
391. Krawczyk I. *Acta chim. Acad. Scient. Hung.*, **27**, 269 (1961).
392. Kurey T. Y., Roy K. R. *Nucl. Phys.*, **44**, 670 (1963).
393. Langevin-Joliot H., Lederer M. *J. Phys. Radium.*, **17**, 497 (1956).
394. Law H., Pool M., Kurbatov J., Quill L. *Phys. Rev.*, **59**, 936 (1941).
395. Lederer M. *Nature (Engl.)*, **176**, 462 (1955).
396. Lederer M. *Analyt. chim. acta*, **15**, 46 (1956).
397. Lederer M. *Analyt. chim. acta*, **15**, 122 (1956).
398. Lederer M. *J. Chromatogr.*, **2**, 209 (1959).
399. Levine H., Grimaldi F. S. *Report AECD-3186, U. S. Geol. Survey. Trace Elements Lab. Invest.*, **7**, Feb., (1950).
400. Libby W. *Phys. Rev.*, **45**, 845; *ibid.*, **46**, 196 (1934).
401. Lloyd M. H., Lenze R. E. *Nucl. Sci. Eng.*, **11**, 274 (1961).
402. Ludwick J. D. *Analyt. Chem.*, **36**, 1104 (1964).
403. Mádi I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 169 (1961).
404. Mádi I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1501 (1962).
405. Maddock A. G., Pugh W. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 114 (1956).
406. MacDonald D. *Analyt. Chem.*, **33**, 1807 (1961).
407. Mandil M. A., Mason G. W., Peppard D. F. *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **2**, 106 (1963).
408. Marcus Y., Abrahamer I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 141 (1961).
409. Marcus Y., Nelson F. *J. Phys. Chem.*, **63**, 77 (1959).
410. Marinsky J. A., Glendenin L. E. *Chem. Eng. News*, **26**, 2346 (1948).
411. Marinsky J. A., Glendenin L. E. *«Radiochemical Studies: The Fission Products», vol. 2. N. Y.—Toronto—L., McGraw-Hill book company, 1951, p. 1254.*
412. Marinsky J. A., Glendenin L. E., Coryell C. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2781 (1947).
413. Marsch S. F., Maeck W. J., Booman G. L., Rein J. E. *Analyt. Chem.*, **34**, 1406 (1962).
414. Marschall T. V. *UCRL-8740*, 1960.
415. Mayer S. W., Freiling E. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5647 (1953).
416. McCoy H. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1622, 3432 (1941).
417. McCown J. J., Larsen R. P. *Analyt. Chem.*, **32**, 597 (1960).
418. McCown J. J., Larsen R. P. *Analyt. Chem.*, **33**, 1003 (1961).

419. McKay H. A. C., Heavy T. V. *Process Chemistry*, Bd. 2. Pergamon Press, 1958, p. 546.
420. Meadows J. W. T., Matlack G. M., Nelson G. B. *Talanta*, **6**, 246 (1960).
421. Meggers W. F. *Spectrochim. Acta*, **4**, 317 (1951).
422. Meggers W. F., Scribner B. F., Borman W. R. *J. Res. NBS*, **46**, 85 (1951).
423. Menon M. P., Kuroda P. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** 401 (1964).
424. Mikulski J., Gavrilow K. A., Knobloch V. *Nukleonika*, **9**, 785 (1964).
425. Minami E., Honda M., Sasaki Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 372 (1958).
426. Moeller T., Jackson D. E. *Analyt. Chem.*, **22**, 1393 (1950).
427. Moeller T., Kremers E. *Chem. Rev.*, **37**, 134 (1945).
428. Moore F. L. *Analyt. Chem.*, **27**, 70 (1955).
429. Moore F. L. *Analyt. Chem.*, **30**, 908 (1958).
430. Moore F. L. *Analyt. Chem.*, **32**, 1075 (1960).
431. Moore F. L. *Analyt. Chem.*, **36**, 2158 (1964).
432. Moore F. L., Hudgens J. E. *Analyt. Chem.*, **29**, 1767 (1957).
433. Moore F. L., Mullins W. T. *Analyt. Chem.*, **37**, 687 (1965).
434. Moseley H. *Phil. Mag.*, **26**, 1024 (1913).
435. Mucholland G., Kohman T. *Phys. Rev.*, **85**, 144 (1952).
436. Nagle R. A., Murthy T. K. S. *Current Sci. (India)*, **26**, 243 (1957).
437. Nagle R. A., Murthy T. K. S. *Analyst*, **84**, 37 (1959).
438. Naumann D., Heyne W. J. *prakt. Chem.*, **8**, 28 (1959).
439. Nervik W. E. *J. Phys. Chem.*, **59**, 690 (1955).
440. Nervik W. E. *Phys. Rev.*, **119**, 1685 (1960).
441. Neuman L., Vojtech O., Brozek V. *Chem. Listy*, **56**, 692 (1962).
442. *Newsweek*, **49**, 39 (1957).
443. Nichols J. P., Arnold E. D. *Nucleonics*, **22**, 52 (1964).
444. Niese N., Beer M., Naumann D., Köpsel R. *Extraktive Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe*. Berlin, Akademie — Verlag, 1960.
445. Noddack I. *Angew. Chem.*, **47**, 301, 853 (1934).
446. Norris J. A. *Contract W-7405*, 1964.
447. Nurmi M., Kauranen P., Siivola A. *Phys. Rev.*, **127**, 943 (1962).
448. Ockenden H. M., Foreman J. K. *Analyst.*, **82**, 592 (1957).
449. Ofer S. *Phys. Rev.*, **113**, 895 (1959).
450. Orlandini K. A., Wahlgren M. A., Bacclay J. *Analyt. Chem.*, **37**, 1148 (1965).
451. Orr P. B. *USA Patent 3161463* (1964).
452. Onstott E. I., Smyrl W. H., Macander R. F. *LADC-6084; Цит. no Nucl. Sci. Abs.*, **1964**, 15945.
453. Pagden I. M. H., Jakeways R., Flack F. C. *Nucl. Phys.*, **48**, 555 (1963).
454. Pappas A. C., Alstad J. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 195 (1961).
455. Parker G. W., Lantz P. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2834 (1950).
456. Patil S. V. *Indian J. Chem.*, **2**, 505 (1964).
457. Peed W. F., Spitzer E. J., Burkhardt L. E. *Phys. Rev.*, **76**, 143 (1949).
458. Peppard D. F., Grey P. R., Markus M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6063 (1953).
459. Peppard D. F., Driscoll W. L., Sironen R. J., McCarty S. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 326 (1957).
460. Peppard D. F., Mason G. W., Anderejasich C. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1175 (1963).
461. Peppard D. F., Mason G. W., Driscoll W. J., Sironen R. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 276 (1958).

462. Peppard D. F., Asanovich G., Atteberrj R. W., Temple O. D., Gergel M. V., Gnaedincer A. W., Mason G. W., Meschke V. H., Nachtman E. S., Winsch I. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4576 (1953).
463. Peppard D. F., Mason G. W., Hucher I. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 245 (1961).
464. Peppard D. F., Mason G. W., Maier J. L., Driscoll W. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 334 (1957).
465. Peppard D. F., Mason G. W., Moline S. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 141 (1957).
466. Peppard D. F., Moline S. W., Mason G. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 344 (1957).
467. Peppard D. F., Nachtman E. S. USA Patent 2824783 (1963).
468. Perdue H. D., Hicks H. G. *Analyt. Chem.*, **37**, 1110 (1965).
469. Petrow H. G. *Analyt. Chem.*, **26**, 1514 (1954).
470. Phillips C., Foster E. At. Energy Research Estab. (Gt., Brit.), R2878 (1959).
471. Phillips G., Jenkins E. N. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 220 (1957).
472. Pierce T. B., Hobbs R. S. *J. Chromatogr.*, **12**, 74 (1963).
473. Pierce T. B., Peck P. F. *Nature (Engl.)*, **194**, 84 (1962).
474. Pierce T. B., Peck P. F., Hobbs R. S. *J. Chromatogr.*, **12**, 81 (1963).
475. *Plutonium Project Fission Product Survey*. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2411 (1946).
476. Pool M., Quill L. *Phys. Rev.*, **53**, 437 (1938).
477. Posey J. C., Pressly R. S., Gillette J. H. *Nucl. Sci. Eng.*, **21**, 403 (1965).
478. Prandtl W., Grimm A. *Angew. Chem.*, **39**, 1333 (1926).
479. Pressly R. S., Ottinger C. L., Orr P. B., Beanchamp E. E. ORNL-2928, 1960.
480. Pressly R. S., Spitzer E. J. Contract W-7405 (1965).
481. Pruitt M. E., Rickard R. R., Wyatt E. I. *Analyt. Chem.*, **34**, 283 (1962).
482. Pučar Z., Konrad-Jakovac Z. *J. Chromatogr.*, **9**, 106 (1962).
483. Purkayastha B. G., Bhattacharyya S. N. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 103 (1953).
484. Purushottam A., Raghava Rao Bh. S. V. *Analyt. chim. acta*, **12**, 589 (1955).
485. Radhakrishna P. *Analyt. chim. acta*, **8**, 140 (1953).
486. *Radiochemical Studies of the Fission Products*, vol. 3. N. Y.—Toronto—L., McGraw-Hill book company, 1951.
487. Reader J., Davis S. P. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 431 (1963).
488. Reich C. W., Solmmen R. P., Berreth T. R., Brice M. K., Hecht R. L. *Phys. Rev.*, **127**, 192 (1962).
489. Roberts F. P., Wheelwright E. J., Van Tuyl H. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1298 (1963).
490. Robinson W. C., Nelson M. D. *Nucl. Sci. Abs.*, **1964**, 9068.
491. Rolla L., Fernandes L. *Nature*, **119**, 637 (1927).
492. Ryan J. L. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1375 (1960).
493. Rydberg J. *Arkiv för Kemi*, **9**, 95 (1955).
494. Rydberg J., Bernström B. *Acta Chem. Scand.*, **11**, 86 (1957).
495. Sallach R. A., Corbett J. D. *Inorg. Chem.*, **3**, 993 (1964).
496. Samsahl K. *Scient. Techn. Aerospace Repts*, **1**, 1151 (1963).
497. Samuelson O. *Ion Exchange Separations in analytical Chemistry*. Stockholm—Göteborg—Uppsala, Almqvist & Wiksell; N. Y.—L., J. Wiley & Sons, 1963.
498. Saito N., Kiba T., Kimura K. *Proceedings of the second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva, 1958)*, vol. 20. *Isotopes in Research*, Geneva, United Nations, 1958, p. 138.

499. Sato T. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 334 (1958).
500. Sato T. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 188 (1959).
501. Sato T. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 156 (1960).
502. Sato T. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 441 (1963).
503. Sato T. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 171, 181 (1964).
504. Sato T. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1295 (1964).
505. Sato T. R. *J. Appl. Chem.*, **15**, 92 (1965).
506. Sato T. R., Diamond H., Norris W. P., Strain H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6154 (1952).
507. Scargill D., Alcock K., Fletcher J. M., Hesford E., McKay H. A. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 304 (1957).
508. Schumacher E. *Helv. chim. acta*, **40**, 221, 228, 234, 2322 (1957).
509. Schwabe K., Anders G. *Naturwiss.*, **47**, 201 (1960).
510. Schwarzenbach G., Freitag E. *Helv. chim. acta*, **34**, 1492 (1951).
511. Seaborg G. *Am. Scient.*, **36**, 351 (1948).
512. Sekine T., Saito N. *Nature (Engl.)*, **181**, 1464 (1958).
513. Sen-Sarma R. N., Mallik A. K. *Z. analyt. chim. acta*, **12**, 329 (1955).
514. Sen-Sarma R. N., Mallik A. K. *Z. analyt. chem.*, **148**, 179 (1955).
515. Shaver K. J. *U. S. At. Energy Comm.*, MLM-1031, 1955.
516. Siekierski S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 129 (1959).
517. Siekierski S., Fidelis I. *J. Chromatogr.*, **4**, 60 (1960).
518. Siddall T. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 883 (1963).
519. Smith G. W., Getz C. *Ind. Eng. Chem.*, **10**, 191 (1938).
520. Smith H. L., Hoffman D. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 243 (1956).
521. Smith G. W., Moore F. L. *Analyt. Chem.*, **29**, 448 (1957).
522. Sochacka R. J., Siekierski S. *J. Chromatogr.*, **16**, 376 (1964).
523. Spedding F. H., Powell J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2550 (1954).
524. Spring E. *Phys. Letters*, **7**, 218 (1963).
525. Steele T. W., Tavernor L. *Prog. Nucl. Energy. Ser. IX. Analyt. Chem.*, 1958, p. 75.
526. Stevenson P. G., Nervik W. E. *The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium*, NAS-NS 3020, 1961.
527. Stewart D. C. *Absorption Spectra of Lanthanide and Actinide Rare Earths, II. Transition Probabilities for 3+ Ions in the Two Series*, ANL-4812, 1952.
528. Stewart D. C. *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Geneva, 1955)*, vol. 7, 1956, p. 321.
529. Street K., Seaborg G. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2790 (1950).
530. Stewart D. F., Wendbandt W. W. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1330 (1959).
531. Strelow F. W. E. *Analyt. Chem.*, **31**, 1201 (1959).
532. Strelow F. W. E. *J. S. Afric. Chem. Inst.*, **16**, 38 (1963).
533. Strelow F. W. E. *J. S. Afric. Chem. Inst.*, **17**, 114 (1964).
534. Strelow F. W. E., Bothma C. J. C. *Analyt. Chem.*, **36**, 127 (1964).
535. Subbaraman P. R., Rajan K. S., Gupta J. Z. *anorg. allg. Chem.*, **304**, 191 (1960).
536. Sugihara T., James H. I., Troianello E. J., Bowen V. T. *Analyt. Chem.*, **31**, 44 (1959).
537. Surls J. P., Chopping G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 855 (1957).
538. Surls J. P., Chopping G. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 62 (1957).
539. Sušić M. V. *Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrič»*, **7**, 35 (1957).
540. Taagepera R., Nurmia M. *Ann. Acad. Sci. Fennica, AVI*, **78** (1961).
541. Takashima Y. *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 243, 246 (1958).
542. Taketats T. *Talanta*, **10**, 1077 (1963).
543. Takvorian S. *Ann. chim.*, **20**, 113 (1945).
544. Taylor R. W. *Contract CONF 727-3*, 1964.
545. Templeton C. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2187 (1949).
546. Templeton C. C., Peterson J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3967 (1948).

547. Testerman M. K., Raible R. W., Grimes G. W., Williams J. K., Gilliland B. E. Preprint Univ. of Arkansas, Little Rock, 1963.
548. Thompson E., Mayer S. J. Am. Chem. Soc., 69, 2859 (1947).
549. Thompson S. G., Harvey B. G., Choppin G. R., Seaborg G. T. J. Am. Chem. Soc., 76, 6229 (1954).
550. Thun H., Verbeck F., Vanderleen W. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1813 (1965).
551. Timma D. J. Opt. Soc. Am., 39, 898 (1949).
552. Toth K. S., Nielson O. B. Phys. Rev., 115, 1004 (1959).
553. Toth K. S., Rasmussen J. Nucl. Phys., 16, 474 (1960).
554. Trentinian M. de, Chesne A. Rapp. CEA, № 1426, 12 (1960).
555. Tsong Y. T. J. Chim. Phys., 47, 805 (1950).
556. Venkataramania H. M., Raghavarao Bh. S. V. Current Sci. (India), 18, 248 (1949).
557. Vickery R. C. Chemistry of the Lanthanons. L., Butterworths Scientific Publications, 1953.
558. Vickery R. C. J. Am. Chem. Soc., 77, 236 (1955).
559. Wari J. C. J. Am. Chem. Soc., 71, 3257 (1949).
560. Watanabe K. J. Nucl. Sci. Technol., 2, 45 (1965).
561. Watanabe K. J. Nucl. Sci. Technol., 2, 112 (1965).
562. Weigelf. Angew. Chem., 451 (1963).
563. Wheelwright E., Robberts H. W. Nucl. Sci. Abst., 1964, 3877.
564. Wheelwright E., Spedding F., Schwarzenbach G. J. Am. Chem. Soc., 75, 4196 (1953).
565. Willard H. H., Tsay Yu. S. Analyt. Chem., 25, 1754 (1953).
566. Wille R. G., Fink R. W. Phys. Rev., 112, 1950 (1958).
567. Wilkinson G., Hicks H. G., Phys. Rev., 75, 1370 (1949).
568. Wilson A. S., Keder W. E. J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 259 (1961).
569. Winchester J. W. J. Chromatogr., 10, 502 (1963).
570. Wish L. Analyt. Chem., 31, 326 (1959).
571. Wish L., Freiling E. C., Bunney L. R. J. Am. Chem. Soc., 76, 3444 (1954).
572. Wolfsberg K. Analyt. Chem., 34, 518 (1962).
573. Wu C., Segre E. Phys. Rev., 61, 203 (1942).
574. Wylie A. W. J. Chem. Soc., 1951, 1474.
575. Yagii J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 63, 788 (1960).
576. Yoshida H. J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1257 (1962).
577. Yoshimura J., Takashima Y. Hironiko Waki. Nippon Kagaku Zasshi, 79, 1169 (1958).
578. Yost D., Russell H., Garner C. The Rare-Earth Elements and Their Compounds. N. Y., J. Wiley & Sons, 1947.
579. Závada M., Fejkek J. Sbornik referatů III Celostátní radiochemické konference. Libilice, 28.IX—1.X, 1964, p. 145.
580. Zeligman M. M. Analyt. Chem., 37, 524 (1965).

Глава III

АСТАТИН

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АСТАТИНЕ

Астатин (от греческого слова *astatos* — нестабильный) был открыт в 1940 г. Корзоном, Мак-Кензи и Серге [62, 63] при бомбардировке висмута α -частицами на 60-дюймовом циклотроне в Беркли (Калифорния, США). Название, данное элементу 85 этими исследователями [64], отражает нестабильность всех его изотопов по отношению к радиоактивному распаду. В 1949 г. принято название элемента—астатин (At) [65]*, а на заседании Комиссии по атомным весам Международного Союза химиков в Амстердаме [196] решено указывать в периодической таблице Д. И. Менделеева массовое число наиболее долгоживущего его изотопа — At^{210} .

Предположение о существовании пятого галоида — экаиода, как называли его до открытия, было высказано в начале 20-х годов [190] после установления Бором физической основы классификации элементов периодической системы. С этого времени начались интенсивные поиски элемента 85 в природных объектах. Хотя к 30-м годам уже имелись основания предполагать наличие радиоактивности у этого элемента и существование его в одном из трех естественных радиоактивных рядов [26—28, 53, 81, 92, 95, 110, 111, 177, 189], однако исследователи не могли оценить радиоактивный характер элемента 85, имеющего лишь короткоживущие изотопы. Они занимались поисками макроскопических его количеств, применяя рентгено-спектральный метод анализа и длительные химические методы выделения, разработанные для ближайшего аналога — иода.

Первые попытки открыть элемент 85 предприняли в 1925 г. Лоринг и Дрюсс [70, 154—156], которые обнаружили в рентгеновских спектрах примесей пиролюзита и чистого сульфата марганца линии 1,086 и 0,895 Å, принадлежащие, по их расчетам [156] и

* В советской научной литературе в последние годы распространено еще одно название этого элемента — астат.

главной цепи распада радиоактивного семейства, является At^{217} с периодом полураспада 0,018 сек. Он найден в $(4n + 1)$ -ряду [21, 77, 93, 94].

Если теперь известно об образовании на Земле астатина в цепочках распада естественных радиоактивных рядов урана, тория и актиния, то о наличии этого элемента в звездах не получено пока никаких сведений [21, 158]. Содержание в земной коре At^{218} , наиболее долгоживущего изотопа в продуктах распада радиоактивных рядов, составляет всего лишь около 70 мг [3].

Изотопы астатина

В настоящее время известно 20 изотопов и 2 изомера астатина с массовыми числами от 200 до 219 и периодами полураспада от 8,3 час. до $2 \cdot 10^{-6}$ сек. Радиоактивные характеристики изотопов и реакции их получения представлены в табл. 47. Схемы распада и систематика α - и β -распадов астатина даны в работах [3, 14, 39,

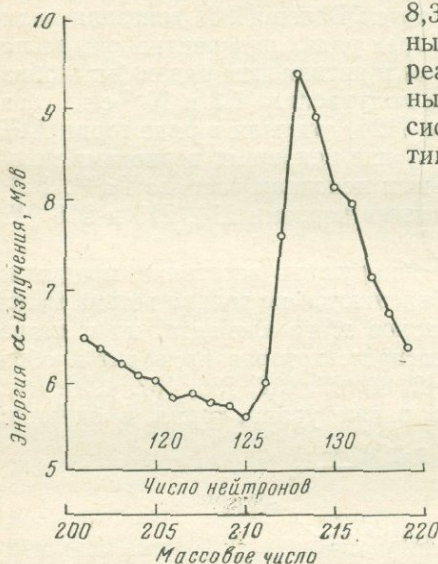


Рис. 100. Изменение энергии α -распада изотопов астатина [169]

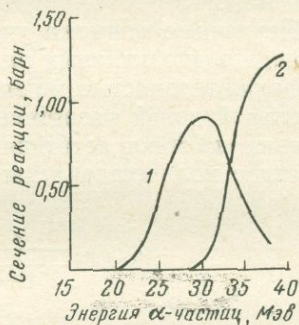


Рис. 101. Сечение реакций $\text{Bi}^{209}(\alpha, 2n)\text{At}^{211}$ (1) и $\text{Bi}^{210}(\alpha, 3n)\text{At}^{210}$ (2) в зависимости от энергии бомбардирующих α -частиц [141]

78, 87, 112 — 114, 132, 169—171]. Изучению радиоактивных характеристик изотопов астатина посвящено значительное число работ [19, 24, 31, 45, 46, 59, 60, 66, 69, 82, 83, 90, 98, 108, 112, 113, 114, 117, 130, 139, 140, 148, 175, 182, 184, 186—188, 197]. Несколько работ было посвящено изучению ядерных свойств изотопов астатина [56, 86, 113, 159, 167, 191]. Спин ядра наиболее изученного изотопа At^{211} оказался равным $9/2$ [86]. Такие же спины характерны и

Изотопы астатина [13, 118, 140, 184]

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения, Мэв		Реакции получения
			α	γ	
200	0,9 мин.	α ; э.з.	6,41 (~60%); 6,47 (~40%)		Au + C ¹²
201	1,5 мин.	α ; э.з.	6,35		Bi (α , 12 n); Au, Pt + C ¹² , N ¹⁴
202	3,0 мин.	α (12%); э.з.	6,13 (64%); 6,23 (36%)		Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶
203	7,4 мин.	α (14%); э.з.	6,10		Bi (α , 10 n); Pt, Au + C ¹² , N ¹⁴ .
204	9,3 мин.	α (45%); э.з.	5,95		Bi (α , 9 n); Au + + C ¹² , N ¹⁴ ; Pt + N ¹⁴
205	26,2 мин.	α (18%); э.з.	5,90		Bi (α , 8 n); Au + + C ¹² , N ¹⁴ Pt + N ¹⁴
206	29,5 мин. 31,0 мин.	α (0,9%); э.з.	5,7		Bi (α , 7 n); Au + + C ¹² , N ¹⁴
207	1,8 часа 1—4 часа	α (10%); э.з.	5,75		Bi (α , 6 n); Au + N ¹⁴ ; дочерний Rn
208	1,6 часа	α (0,5%); э.з.	5,65	0,18—0,66	Bi (α , 5 n); дочер- ний Fr ²¹² ; рас- щепление Th, U
209	5,5 часа	α (5%); э.з.	5,65	0,09—0,78	Bi (α , 4 n); расщеп- ление Th, U; дочерний Rn ²⁰⁹
210	8,3 часа	α (0,1%); э.з.	5,519 (32%); 5,437 (31%); 5,355 (37%)	0,04—1,6	Bi (α , 3 n); расщеп- ление Th, U; дочерний Rn ²¹⁰
211	7,2 часа	α (40,9%); э.з.	5,86	0,67	Bi (α , 2 n); расщеп- ление Th, U
212	0,305 сек.	α	7,66; 7,60		Bi (α , n)
212 _m	0,12 сек.	α	7,88; 7,82		Bi (α , n)
213	Очень короткий	α	9,2		Продукт распада Ra ²²⁵
214	~2·10 ⁻⁶ сек.	α	8,78		Дочерний Fr ²¹⁸ в цепочке Ra ²²⁶
215	~10 ⁻⁴ сек.	α	8,0		Дочерний Fr ²¹⁹ в цепочке Ra ²²⁷
215	Короткий	α	8,04		Дочерний AcA
216	~3·10 ⁻⁴ сек.	α	7,79		Дочерний Fr ²²⁰ в цепочке Ra ²²⁸
217	0,018 сек.	α	7,05		Дочерний Fr ²²¹ в цепочке U ²³³
218	1,3 сек.	α (99,9%), β^-	6,7		Дочерний Po ²¹⁸
219	0,9 сек.	α (97%); β^-	6,27		Дочерний Fr ²²³

для нечетных изотопов висмута: Bi^{201} , Bi^{205} и Bi^{209} , имеющих в ядре 83 протона [43, 44, 152, 157]. Согласно оболочечной модели ядра, в нечетно-четных ядрах с зарядом ядра 83 или 85 идет заполнение ядерной оболочки $h_{1/2}$ и, следовательно, изотопы At^{201} , At^{203} , At^{205} и At^{207} также имеют оболочечную конфигурацию $h_{1/2}$.

Согласно данным по энергиям связи протонов и нейтронов в ядрах, для изотопов аstatина нельзя ожидать больших периодов полураспада [194, 195]. Изменение энергии α -распада изотопов аstatина в зависимости от их массовых чисел подчиняется тем же закономерностям, какие имеют место и для других тяжелых элементов (рис. 100) [125, 169—171]. Например, ход кривой на рис. 100 резко изменяется, когда число нейтронов в ядре равняется 126 (магическое число), соответствующее заполнению нейтронной оболочки ядра [52, 133]. После прохождения через массовое число 211 кривая энергии α -распада резко возрастает и проходит через максимум в области массы, по-видимому, самого короткоживущего изотопа аstatина At^{213} , после чего значение E_α начинает уменьшаться. Этот новый спад энергии α -распада в области больших массовых чисел, однако, не приводит к появлению долгоживущих α -активных изотопов, так как основную роль в этой области масс начинает играть β -распад.

Зависимость энергии α -распада изотопов аstatина от их периода полураспада имеет вид плавной кривой [126, 169].

Наиболее тяжелые изотопы аstatина получаются либо при распаде природных радиоактивных элементов (At^{219} , At^{218} , At^{217} , At^{216} , At^{215}), либо в результате α -распада искусственно синтезированных изотопов франция (At^{217} , At^{214} , At^{213}). В основном эти изотопы являются α -активными; они распадаются с образованием различных изотопов висмута. Так как все эти изотопы весьма короткоживущие, они не могут быть использованы в качестве меченых атомов при изучении химических свойств аstatина. Наиболее важными изотопами аstatина для изучения его химических свойств являются At^{209} , At^{210} и At^{211} , которые получают при облучении висмута α -частицами с энергией 30—60 Мэв [31, 46, 114, 117, 141, 174] и свинца, висмута и тория протонами высокой энергии [2, 4, 5, 7, 17, 18, 24, 150, 153, 166]. В случае облучения свинца и висмута протонами высокой энергии аstatин образуется по вторичным реакциям ${}_{82}\text{Pb}(\text{Li}^6, xn)_{85}\text{At}$ и ${}_{83}\text{Bi}(\alpha, xn)_{85}\text{At}$, а в случае тория — по реакции глубокого расщепления с сечением 10^{-28} см² [2, 9, 17, 150, 153].

Порог реакции $\text{Bi}^{209}(\alpha, 2n)\text{At}^{211}$ равен ~ 21 Мэв, и при повышении энергии α -частиц до 30 Мэв сечение образования увеличивается примерно до 0,9 барна (рис. 101) [141]. At^{211} распадается, с одной стороны, путем электронного захвата, образуя короткоживущий α -активный Po^{211} , с другой — путем α -распада, давая долгоживущий радиоизотоп висмута Bi^{207} .

Схема распада изотопа At^{211} представлена на рис. 102. Вследствие очень короткого периода полураспада Po^{211} практически каждый

акт распада At^{211} сопровождается испусканием α -частиц с энергией 5,86 Мэв за счет α -распада At^{211} и α -частиц с энергией 7,44 Мэв за счет α -распада Po^{211} [87, 141].

Как следует из рис. 101, при энергии бомбардирующих α -частиц выше 30 Мэв достигается порог реакции $(\alpha,3n)$ и образуется At^{210} с периодом полураспада 8,3 часа. Этот изотоп распадается в основном путем электронного захвата, образуя Po^{210} . Лишь на 0,17% At^{210} распадается с испусканием α -частиц. Поэтому когда измерение активности проводится путем регистрации α -частиц, целесообразнее

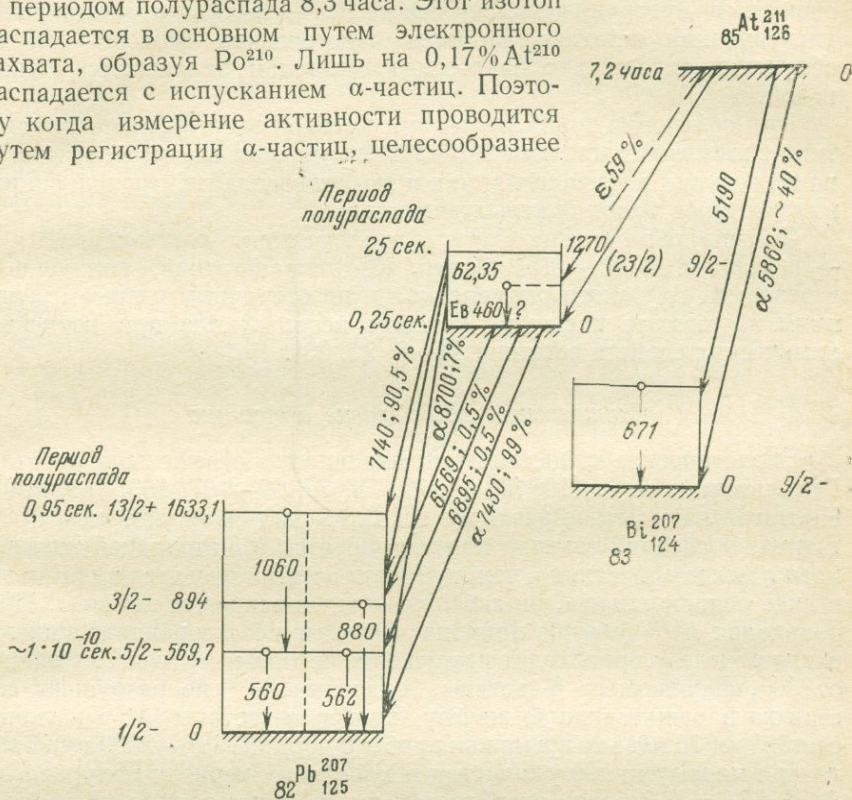


Рис. 102. Схема распада изотопа At^{211} [14]

использовать для изучения химических свойств астатина изотоп At^{211} . Для получения последнего в радиохимически чистом состоянии по реакции $Bi^{209}(\alpha,2n)$ энергия бомбардирующих α -частиц не должна превышать порога реакции $(\alpha,3n)$, т. е. 30 Мэв.

Изотоп At^{209} получают при бомбардировке висмута α -частицами с энергией 60 Мэв по реакции $Bi^{209}(\alpha,4n)$. Однако изотоп At^{209} в этом случае загрязнен другими радиоактивными изотопами астатина. Поэтому для получения радиохимически чистого At^{209} предложено выделять его из Ra^{213} , образующегося при бомбардировке тория протонами с энергией 350 Мэв [46, 165].

При получении астатина на ускорителях многозарядных ионов металлический висмут наплавляют или напыляют слоем в 50—100 мг/см² на металлическую подложку из золота [168], серебра [117] или алюминия [62, 63, 123]. Если для облучения используется окись висмута, в качестве подложки применяют медную пластинку, в которую впрессовывают Bi_2O_3 . Для предупреждения улетучивания астатина за счет разогревания мишени при ее облучении подложка с нанесенным металлом охлаждается снизу водой.

При облучении тория протонами высокой энергии изотопы астатина с массовыми числами 209—211 получаются как непосредственно по реакции расщепления, так и за счет распада нейтронодефицитных изотопов более тяжелых элементов.

Сечение образования At^{211} в этой реакции составляет 10 ± 1 мбарна, At^{209} — 15 мбарна. Изотопы астатина, полученные в реакциях глубокого расщепления и по вторичным ядерным реакциям на висмуте и свинце, успешно используются при изучении химических свойств астатина [4—8, 22, 23].

Физиологическое действие астатина

Биологические свойства астатина широко освещены в работах Гамильтона и сотр. [10, 37, 48, 72, 73, 85, 99—107, 163, 180, 200]. Несмотря на заметное различие в химических свойствах иода и астатина, последний заметно концентрируется в щитовидной железе, хотя и менее эффективно, чем иод. Если астатин вводится в организм в виде радиоколлоида, он задерживается в основном печению. При попадании At^{211} (обычно применяющегося в исследованиях) в щитовидную железу происходит разрушение ее тканей, однако в отличие от J^{131} , излучающего β -частицы, α -частицы At^{211} не разрушают соседнюю паразитовидную железу (пробег α -частицы At^{211} в ткани составляет 70 мк, в то время как пробег β -частицы J^{131} —2000 мк). Благодаря малому пробегу α -частиц и короткому периоду полураспада At^{211} ($T_{1/2} = 7,3$ часа) этот изотоп имеет существенные преимущества при диагностике заболеваний щитовидной железы по сравнению с часто используемым J^{131} ($T_{1/2} = 8,1$ дня). Однако воздействие α -частиц астатина на щитовидную железу значительно сильнее, чем β -частиц J^{131} . Многократное введение больших доз астатина крысам и обезьянам приводит к нарушению их роста, по-видимому, в результате разрушения ткани щитовидной железы и изменения функций желез внутренней секреции. Введение еще больших доз астатина крысам приводит к почти полному разрушению у них щитовидной железы через 2 года и образованию опухоли слизистых тканей и грудных желез.

По данным работы [101], при инъекции астатина крысам и обезьянам в смертельных дозах астатин концентрируется только в щитовидной железе; морфологических изменений, кроме щитовидной

железы, в других органах и тканях не обнаружено. Однако в более поздней работе [37] имеется указание на то, что астатин частично концентрируется и в грудных железах. В работе [49] изучены закономерности замещения в организме одного галоида на другой.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АСТАТИНА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Астатин находится в VII группе периодической системы Д. И. Менделеева и является аналогом фтора, хлора, брома и иода. Как известно, наиболее типичными для галоидов являются соединения, в которых они играют роль одновалентных металлоидов. Однако при переходе от фтора к иоду наблюдается некоторое ослабление металлоидного и усиление металлического характера элементов. Тенденция к образованию отрицательно заряженных ионов для галогенов должна уменьшаться с увеличением их порядкового номера, в то время как тенденция к образованию положительно заряженных ионов — увеличиваться. Электроположительные свойства у астатина проявляются более резко, чем у иода [128], а в некоторых случаях он ведет себя как металл: выделяется на катоде при электролизе [128], соосаждается из солянокислых растворов с сульфидами металлов [62, 128], образует в азотнокислых растворах в присутствии биохромата однозарядный катион [6, 23] и др. Согласно термодинамическим расчетам [19, 36, 50], иод может существовать в виде гидратированного катиона, однако вероятность образования катиона при переходе от астатина к иоду и далее к хлору резко падает.

Все сведения о химических и физико-химических свойствах астатина и его соединений получены с помощью экспериментов с ультрамалыми количествами элемента и экстраполяции данных для его ближайших аналогов и теоретических расчетов. Обычно для исследования используют концентрации элемента порядка 10^{-15} — 10^{-11} М. При таких концентрациях астатин взаимодействует с микропримесями, следами пыли, образуя радиоколлоиды [109], сорбируется стенками стеклянной посуды [23, 31, 32, 123, 128] и т. д. В этом отношении, а также и по некоторым другим свойствам, астатин более похож на полоний и висмут, чем на иод [62, 143]. Наиболее концентрированный раствор астатина (10^{-8} М) был использован в работе [31]. Для приготовления более концентрированных растворов потребовалось бы получение очень больших активностей (например, 1 М раствор астатина в количестве 1 мл обладал бы α -активностью ~ 7000 кюри), что неизбежно приводило бы к значительным радиационным эффектам и осложняло бы изучение астатина в определенном валентном состоянии.

Изучение химии астатина, находящегося в индикаторных количествах, осложняется еще и тем, что для него нет удовлетворительного неизотопного носителя. Использование в качестве носителя

ближайшего аналога — иода весьма ограничено, так как химическое поведение астатина, а также иода в микроконцентрациях сильно отличается от поведения макроколичеств иода [75, 89, 131, 198].

В настоящее время для астатина установлено наличие трех валентных состояний —1; 0 и +5 [21, 39, 123]. Наиболее устойчивыми являются состояния 0 и —1. Обсуждается вопрос о существовании астатина в валентных состояниях +1, +3, +7 [3, 29, 31, 39, 123, 128].

Элементарный астатин и его соединения

Атомный радиус астатина, вычисленный по методу Менделеева, составляет 1,46 Å [24]. Радиус иона At^{7+} равен 0,61 [24] или 0,62 Å [25], а кристаллохимический ионный радиус At^- — 2,3 Å [11, 15, 16, 24]. Радиус At^- в газообразном состоянии оценен величиной 1,97 Å [16].

Предсказанные значения температур плавления и кипения астатина равны соответственно 411 и 299° С [71]. В работе [24] эти величины, рассчитанные по методу Менделеева, составляют соответственно 232,3 и 309° С. Температура кипения гидрата астатина HAt приближенно равна —3° С [24]. Частота колебаний двухатомной молекулы астатина At_2 , исходя из соответствующих данных для молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 и J_2 , оценена величиной 160 см^{-1} [142]. В более ранней работе [61] указывается другая величина — 138,4 см^{-1} . Энергии диссоциации молекулы At_2 и ионизованной молекулы At_2^+ оценены в 1,2 и 2,4 эв соответственно [61].

Относительная электроотрицательность атома астатина равна 2,2 [24, 91]. Рассчитанное на основе этой величины значение атомной рефракции составляет 19,3 см^3 [1].

Рассчитаны значения ионизационных потенциалов [79, 142, 168]: $I_1 = 9,6$ эв; $I_2 = 18,2$ эв; $I_3 = 30$ эв; $I_4 = 41$ эв; $I_5 = 51$ эв; $I_6 = 78$ эв; $I_7 = 91$ эв.

С помощью высокочувствительного спектрографа с капиллярно-абсорбционной ячейкой изучены спектры поглощения газообразного астатина в количестве 0,2 нг* [161]. Обнаружены две линии при 2244,01 и 2162,25 Å, которые отнесены к переходам $6p^5 \ ^2p_{3/2}^0 \rightarrow \rightarrow 6p^4 7s \ ^4p_{3/2}$ и $6p^5 \ ^2p_{3/2}^0 \rightarrow 6p^4 7s \ ^4p_{3/2}$ соответственно.

Некоторые термодинамические характеристики астатина и его соединений рассчитаны в работах [16, 24, 147, 185].

В табл. 48 приведены данные по энтропии, теплоте образования и изменению термодинамического потенциала для астатина и его соединений в различных агрегатных состояниях. Химические и другие свойства астатина обсуждаются во многих обзорных рабо-

* 1 нг = 10^{-9} г.

Термодинамические характеристики астатина и его соединений при 289° К [16]

Соединение	Состояние *	Молярная теплота обра- зования ΔH , ккал/моль	Изменение термодинами- ческого потен- циала, ккал/моль	Энтропия S_0 , эв. ед.
At	г.	22	13	44,7
At	тв.	0,000	0,000	14,5
At ⁻	г.	-45,6	-53,8	41,95
At ⁻	р.	-2,0	-1,9	30,0
At ⁺	г.	240	—	—
At ²⁺	г.	660	—	—
NaAt	тв.	-59,2	-58,6	24,7
NaAt	г.	-11,6	-21,8	60,91
NaAt	р.	-59,3	-64,6	44,4
KAt	тв.	-69,0	-68,3	27,5
KAt	г.	-25,5	-35,5	63,15
KAt	р.	-62,0	-69,4	54,5
RbAt	тв.	-68,4	-68,2	30,3
RbAt	г.	-26,3	-36,6	65,81
RbAt	р.	-60,9	-69,4	59,7
CsAt	тв.	-71,7	-71,0	32,1
CsAt	г.	-30,5	-40,4	67,47
CsAt	р.	-61,2	-69,4	61,8
FrAt	тв.	-71,3	-70,5	34,0
FrAt	г.	-31,8	-41,5	69,08
FrAt	р.	-61,0	-69,0	63,2
MgAt ₂	тв.	-34	-33	34,8
MgAt ₂	р.	-114,4	-112,9	31,8
CaAt ₂	тв.	-97	-97	38,1
CaAt ₂	р.	-133,8	-136,1	46,8
SrAt ₂	тв.	-109	-109	41,9
SrAt ₂	р.	-134,4	-137,9	53,7
BaAt ₂	тв.	-125	-125	44,0
BaAt ₂	р.	-132,7	-138,1	63,0
RaAt ₂	тв.	-124	-124	45,9
RaAt ₂	р.	-130	-138	73,0

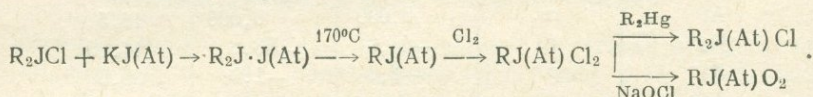
* г. — газообразное, тв. — твердое, р. — в водном растворе.

тах [12, 13, 26, 29, 38, 55, 74, 76, 96, 122, 143, 144, 162, 178, 179, 181].

К настоящему времени опубликовано несколько работ по получению ряда элементоорганических соединений астатина [22, 23,

39, 113—117, 166, 176]. Нейман [166] на основании данных по экстракции астатина из 0,5 М Н₂SO₄ бензолом и 10⁻³ М раствором фенола в ССl₄ и реэкстракции астатина из этих растворителей 0,5 М раствором NaOH делает вывод о существовании астатобензола и астатофенола. Однако позже было показано, что астатин из бензола реэкстрагируется 4 М раствором NaOH, поэтому получение астатобензола данным способом является сомнительным [24].

По аналогии с иодоорганическими соединениями [181], наиболее целесообразной схемой получения астатиноорганических соединений является следующая [22, 23]:



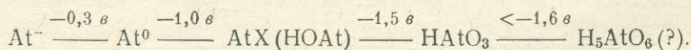
Для приведения астатина в форму астатид-иона азотно- или солянокислые растворы, содержащие астатин, обрабатывают газообразным SO₂ или ронгалитом.

Методы получения арильных производных астатина — хлористого астатобензола C₆H₅AtCl₂, хлористого дифениластатония (C₆H₅)₂ · J(At) Cl, астатоксибензола C₆H₅AtO₂ и толильных производных — хлористого дитолилиодония (CH₃C₆H₄)₂ JCl, хлористого астатотолуола CH₃C₆H₄J(At) Cl₂ описаны в работах [22, 23].

Через диазосоединения были синтезированы астатобензол, *n*-астатобензойная и *n*-астатобензосульфоновая кислоты. С помощью последнего соединения происходит связывание астатина с белком [116, 117]. Шэтс и Атен [176] получили дипиридиновые комплексные соли астатина.

Поведение ионов астатина в водных растворах

Наиболее достоверно установленными валентными состояниями астатина являются -1, 0 и +5, отвечающие иону At⁻, элементарному At⁰ и иону AtO₃⁻ соответственно. Эти валентные формы аналогичны устойчивым состояниям других галоидов, находящихся в растворах в макроколичествах. Другие валентные состояния астатина менее устойчивы в растворах и поэтому труднее идентифицируемы. Апельман [33] приводит следующую схему окислительно-восстановительных потенциалов астатина в слабокислых растворах (рН 1):



Наиболее изученной в настоящее время химической формой астатина является астатид-ион, проявляющий очень близкое сходство с иодид-ионом. Обычно At⁻ получают путем восстановления различных форм астатина (преимущественно At⁰ или AtJ) сернистым

газом [39]. Восстановление можно проводить и с помощью Na_2SO_3 в щелочной среде или ферроцианида (арсенита) в кислой среде [40, 41, 62, 63, 128]. Однако в последнем случае процесс восстановления протекает неполно.

Доказательством существования в растворах иона At^- являются результаты опытов по электромиграции и сосаждению с иодидами из различных кислых растворов в присутствии посторонних ионов [62, 63, 128]. Эта форма астатина, так же как и иодид-ион, не экстрагируется четыреххлористым углеродом, ацетоном и другими растворителями [31, 33, 128].

По данным работы [172], астатид-ион поглощает свет в ультрафиолетовой области спектра при 300 мкм.

Определено отношение коэффициентов диффузии ионов J^- и At^- в 1%-ном растворе NaCl , содержащем $1,2 \cdot 10^{-3}$ М KJ и $4 \cdot 10^{-3}$ М Na_2SO_3 , равное $1,41 \pm 0,02$ [127].

Другой устойчивой валентной формой астатина является At^0 , который можно получить при окислении астатид-иона разбавленной азотной кислотой, ионами трехвалентного железа или при восстановлении астатина в более высоком валентном состоянии ионами двухвалентного железа в присутствии минеральных кислот [128]. Формы существования астатина в нулевом состоянии в водных растворах в отсутствие носителя иода могут быть самыми разнообразными, на что указывают невоспроизводимые результаты экспериментов с элементарным астатином [31, 32, 123, 128]. Невоспроизводимость данных опытов имеет место и в случае использования микроколичеств иода [131].

В водных растворах элементарный астатин должен существовать в виде At_2 , но из-за очень низкой его концентрации содержание этой формы в растворе, по-видимому, незначительно [39]. В основном элементарный астатин в растворах существует в виде продуктов его реакции со следами загрязнений, а в случае присутствия галогенидов — полигалогидных соединений. Так, при большом избытке иода в растворе существуют только молекулы AtI , которые легко получить при восстановлении астатина в более высоком валентном состоянии ионами Fe^{2+} и VO^{2+} в присутствии J_2 [31, 33].

Элементарный астатин хорошо экстрагируется из азотнокислых растворов органическими растворителями [32, 34, 128, 161], сорбируется на стекле и других материалах [31, 123, 128], сосаждается с металлическим теллуром и серебром [62, 63, 85].

В присутствии сильных окислителей ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Ce^{4+} , JO_4^- , BiO_3^- , Cl_2 и т. д.) в азотно- и хлорнокислых растворах образуется ион AtO_3^- , который сосаждается с иодатами серебра и ряда других металлов [31, 33, 137]. Отрицательный заряд астатат-иона доказан методом электромиграции [123]. При окислении горячим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ астатин сосаждается с осадками $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{La}(\text{OH})_3$. По-видимому, в этом случае образуется нерастворимое в щелочной среде соединение типа $\text{La}(\text{AtO}_3)_3$ [128]. Однако с гидроксидом четырех-

валентного церия астатин, окисленный ионами Ce^{4+} в 6 М HClO_4 , не соосаждается [34]. Реакция окисления астатина до астатат-иона хлором и хромат-ионом протекает неполно [31]. Астатат-ион не экстрагируется неполярными растворителями (бензолом, CCl_4 и т. д.), однако ацетон вымывает большую часть активности астатина с осадков $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, полученных в различных окисляющих средах [31].

Попытки получить более высокую положительную валентность астатина, а именно +7, не увенчались пока успехом [39], поэтому вопрос о существовании иона AtO_4^- остается открытым.

В водных растворах могут находиться также ионы, соответствующие валентному состоянию астатина между 0 и +5. Получаются они либо восстановлением астатат-иона хлоридами [39], либо окислением At^0 такими мягкими окислителями, как бром, ионы VO_2^+ , Fe^{3+} . Астатин в этом валентном состоянии не соосаждается с иодидами и иодатами, не экстрагируется неполярными растворителями. Это дает основание полагать, что валентность астатина в этом случае равна, возможно, +3 [29, 39] или +1 [3, 39], которым соответствуют AtO_2^- и AtO^- . Однако эти формы астатина не выделены и достоверно не установлены. Следует отметить, что и для иода существование иона JO_2^- также не установлено. Однако на основании положения астатина в периодической системе имеются основания предполагать, что эти формы могут оказаться более устойчивыми для астатина, чем для иода.

В кислых растворах, содержащих бихромат-ион, установлено существование одновалентного катиона астатина [6, 23]. Положительный заряд этой формы астатина определен методом электромиграции, а величина заряда — ионообменным методом с использованием катионита дауэкс-50 \times 8. По-видимому, астатин находится в виде гидратированной формы H_2OAt^+ или оксикатионов AtO^+ или AtO_2^+ (для иода катионы JO^+ и JO_2^+ образуются лишь в концентрированной H_2SO_4 или олеуме [35]). На состояние и поведение положительного иона астатина в азотнокислых растворах, содержащих бихромат-ионы, практически не влияет концентрация азотной кислоты и ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, температура и время хранения. По химическим свойствам катион астатина подобен большим одновалентным катионам Tl^+ или Cs^+ . Он соосаждается с труднорастворимыми гетерополивольфраматами цезия, с бихроматом таллия и серебра, иодатами серебра. Однако астатин плохо соосаждается с перхлоратом и перренатом цезия. Из растворов катион At^+ сорбируется металлической платиной, гидратированной окисью вольфрама, и т. д. [5, 6, 23].

Как уже отмечалось, элементарный астатин в присутствии иода образует полигалоидные соединения типа AtI . Такие полигалоидные соединения астатина хорошо экстрагируются хлороформом и CCl_4 , что часто используется для идентификации этих соединений.

Так, экстракция AtJ четыреххлористым углеродом происходит с коэффициентом распределения 5,5 [34]. Полигаллоидные соединения астатина с иодом типа CsAtJ₂ получены в твердом состоянии [61].

Кроме описанных выше полигаллоидов астатина, в растворах могут образовываться полигаллоидные соединения анионного типа, по-видимому, AtCl₂⁻ и AtCl₄⁻ [2—4, 31, 166], в которых астатин находится в валентном состоянии +1 и +3 соответственно. Обычно эти анионы получают в растворах соляной кислоты, обработанных хлором, или путем добавления к азотнокислоте раствору астатина хлорид-ионов. Анионный характер комплексных полигаллоидов астатина подтвержден методом электромиграции на бумаге [6, 23]. Комплексные полигаллоидные соединения не сосаждаются с осадками AgCl, Ti₂Cr₂O₇ и гетерополивольфрамата цезия, плохо сорбируются на платине, не экстрагируются неполярными растворителями, но хорошо извлекаются полярными, например диизопропиловым эфиром [2, 31, 166]. Комплексные полигаллоиды астатина более устойчивы, чем соответствующие соединения иода. В табл. 49 представлены константы образования различных комплексов астатина с галогенами, которые были рассчитаны Аппельманом [31] на основании данных по экстракционному распределению астатина между CCl₄ и водой.

Таблица 49

Константы образования различных полигаллоидных комплексов астатина при 25° С [31]

Реакция	Константа
$\text{AtJ}_{(\text{водн})} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{водн})} \rightleftharpoons \text{AtBr}_{(\text{водн})} + \frac{1}{2} \text{J}_{2(\text{водн})}$	$4,2 \cdot 10^4$
$\text{AtJ}_{(\text{водн})} + \text{JBr}_{(\text{CCl}_4)} \rightleftharpoons \text{AtBr}_{(\text{водн})} + \text{J}_{2(\text{CCl}_4)}$	$3,8 \cdot 10^3$
$\text{AtJ}_{(\text{водн})} + \text{J}^- \rightleftharpoons \text{AtJ}_2^-$	$2 \cdot 10^3$
$\text{AtBr}_{(\text{водн})} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AtBr}_2^-$	$3,2 \cdot 10^2$
$\text{AtJ}_{(\text{водн})} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AtJBr}^-$	$1,2 \cdot 10^2$
$\text{AtJ}_{(\text{водн})} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AtJCl}^-$	9
$\text{AtJ}_{(\text{водн})} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AtCl}_2^- + \text{J}^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{AtJBr}^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AtBr}_2^- + \text{J}^-$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{AtJCl}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AtCl}_2^- + \text{J}^-$	$2 \cdot 10^{-4}$

Норсеев [23] методом ионного обмена на платине определил состав хлорокомплекса астатина и его константу нестойкости. По мнению автора, комплексообразование происходит через однозарядный

катион астатина, который присоединяет два иона хлора. Константа нестойкости K_2 этого комплекса равна $1,35 \cdot 10^{-6}$.

Электрохимические свойства астатина изучены весьма слабо, что объясняется отсутствием весовых количеств этого элемента. Установлено, что критический потенциал выделения астатина на катоде, измеренный по методу Жолио [129], равен 1,22 в, а на аноде — 1,45 в [128]. Природа электродных процессов, а также состав выделяющегося на электродах соединения астатина не были установлены. Выделение на катоде наблюдается в том случае, когда в растворе находятся бихромат-ионы, в присутствии которых, как было показано в работах [6, 23], образуется одновалентный катион астатина. В том случае, когда астатин находится в растворе в элементарном состоянии или после окисления персульфатом, выделения на катоде не наблюдается. Выделение астатина на аноде возможно из различных растворов [217].

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСТАТИНА

Идентификация и определение применяющихся в аналитической и препаративной практике наиболее долгоживущих изотопов астатина At^{209} , At^{210} и At^{211} производится радиометрическим методом. Изотопы идентифицируют по периодам полураспада и энергиям α -, γ - и рентгеновского излучения. На рис. 103—105 представлены кривые спада активности и α - и γ -спектры At^{211} и At^{209} , измеренные с помощью α -спектрометра (ионизационная камера с 32-канальным амплитудным анализатором) и γ -сцинтилляционного спектрометра [2].

Абсолютное определение активности At^{211} удобно проводить путем измерения его α -активности на счетчике с жидким сцинтиллятором или при помощи сцинтилляционных кристаллических счетчиков в 4 π -геометрии [47, 57], а также α -спектрометров на основе ионизационных камер [2]; в более ранних работах α -излучение измеряли на пропорциональных счетчиках. Измерением α -излучения можно проводить определение и другого изотопа астатина — At^{209} ($T = 5,5$ часа), претерпевающего на 5% α -распад.

Для измерения абсолютного количества α -частиц необходимо готовить образцы в виде тонких мишеней (слой вещества < 1 мг/см²). Приготовление «бесконечно тонких» однородных источников астатина представляет большие трудности и связано с опасностью испарения астатина с мишени. Поэтому в ряде случаев проводят измерение в α -насыщенных «бесконечно толстых» слоях. Приготовление таких мишеней не представляет трудностей, однако ошибка измерения даже в 4 π -геометрии составляет более 10% [39]. В работах [2, 23] мишени для измерения α -активности астатина готовили путем нанесения азотнокислого раствора на полированный диск.

Количество изотопов At^{209} , At^{210} и At^{211} можно определять как измерением α -активности, так и измерением абсолютного числа γ -квантов или рентгеновского K, L-излучения [2, 39, 128]. At^{211} , At^{210} и At^{209} распадаются путем K-захвата с испусканием, кроме рентгеновского излучения, γ -лучей различной энергии. С применением счетчиков Гейгера—Мюллера можно измерять рентгеновское

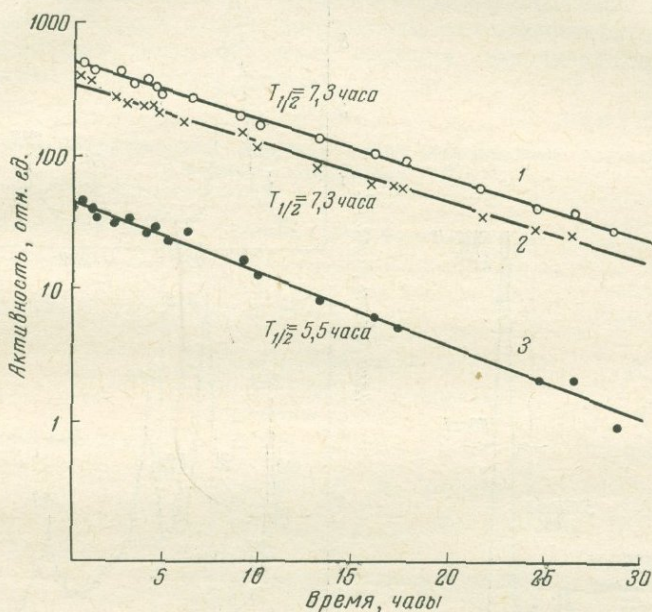


Рис. 103. Кривые спада активностей изотопов At^{211} и At^{209} [2]
 Кривые 1 и 2 построены по изменению интенсивностей линий $E_{\alpha} = 7430 \text{ кэв}$ (At^{211}) и $E_{\alpha} = 5880 \text{ кэв}$ (At^{211}) соответственно; кривая 3 построена по изменению интенсивности линии $E_{\alpha} = 5630 \text{ кэв}$ (At^{209})

излучение этих изотопов, однако эффективность счета является очень низкой. При помощи твердых скинтилляторов с использованием дискриминатора проводят измерение в 4 π -геометрии.

В биологических исследованиях успешно используют автордиографический метод определения астатина по α -излучению At^{211} [39].

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ АСТАТИНА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение астатина в продуктах облучения тяжелых элементов, как правило, сильно затруднено вследствие присутствия пре-

обладающего количества радиоактивных примесей. Поэтому определению обычно предшествует отделение астатина от мешающих элементов каким-либо подходящим химическим методом.

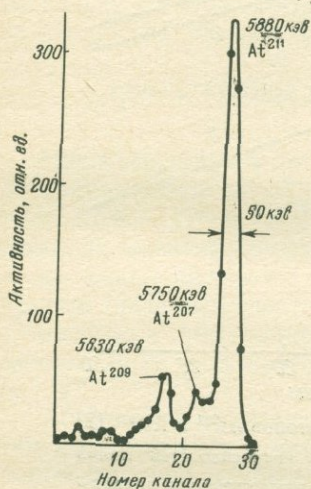


Рис. 104. Альфа-спектр изотопов астатина, выделенных из тория, облученного протонами с энергией 660 Мэв [2]

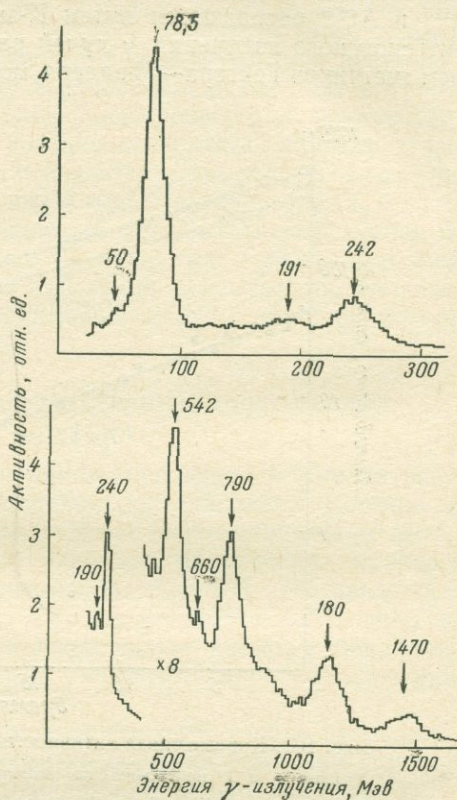


Рис. 105. Гамма-спектры изотопов астатина, выделенных из висмута, облученного протонами с энергией 660 Мэв [2]

Экстракционное отделение астатина

Экстракционное поведение астатина исследовано в работах [2, 8, 31, 123, 128, 166]. Изучение коэффициентов распределения при экстракции является существенным для идентификации валентных состояний астатина, для разработки методов его выделения и очистки от примесей.

Элементарный астатин хорошо экстрагируется из азотнокислых растворов многими органическими растворителями. Коэффициенты распределения элементарного астатина при экстракции четыреххлористым углеродом из 0,01 М HNO_3 и воды составляют соответствен-

но 91 и 200 [128]. В той же работе авторы определили коэффициент распределения ультрамалых количеств иода в системе $\text{CCl}_4 - 0,01 \text{ M HNO}_3$, равный 31, т. е. с уменьшением порядкового номера галогена коэффициент распределения уменьшается. В исследованиях применяли астатин, очищенный при комнатной температуре возгонкой, который растворяли в органическом растворителе и затем встряхивали с водной фазой. Воспроизводимость в этих экспериментах была плохой, возможно, из-за влияния незначительных количеств примесей, присутствующих в системе.

Таблица 50

Коэффициенты распределения астатина между неполярными растворителями и водными растворами [128]

Органический растворитель	Состав водной фазы	Коэффициенты распределения
Бензол	0,01 M HNO_3	~200
Четыреххлористый углерод	0,01 M HNO_3	~90
Бензол	0,25 M FeSO_4 в 0,01 M HNO_3	89
	0,01 M HNO_3 , насыщенная сернистым газом	3
Четыреххлористый углерод	То же	0,8
Бензол	Холодный 0,01 M раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	5
	0,1 M раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (50° C)	0,1
	3 M HCl	0,66
	0,1 M раствор KJO_3 в 0,01 M HNO_3	16
Четыреххлористый углерод	Насыщенный раствор H_3AsO_3	49
	1,1 M раствор KJ в 0,01 M HNO_3	0,4
	0,25 M раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в 0,01 M HNO_3	2
	0,1 M раствор Br_2 в 0,01 M HNO_3	0,05
Бензол	Насыщенный раствор I_2 в 0,01 M HNO_3	64

При экстракции элементарного астатина из 0,1 M раствора NaOH происходит уменьшение коэффициента распределения примерно до 1, по-видимому, за счет диспропорционирования At^0 до астатид-иона и астатина в более высокоокисленном состоянии [128]. Подкисление раствора до 0,1 M по HNO_3 переводит астатин в прежнюю форму, которая вновь экстрагируется четыреххлористым углеродом с коэффициентом распределения 25.

Влияние различных окислителей и восстановителей, а также комплексообразующих агентов на экстракцию астатина неполярными растворителями представлено в табл. 50 [128]. Распределение

изучали методом реэкстракции: вначале встряхивали органический растворитель, содержащий элементарный астатин, с раствором 0,01 М HNO₃, затем с водными растворами, содержащими реагенты.

Как следует из табл. 50, реэкстракция элементарного аstatина из органической фазы 0,01 М раствором HNO₃ практически не происходит. Однако при наличии в том же растворе реагентов, изменяющих валентное состояние аstatина или образующих с последним комплексные соединения, происходит уменьшение коэффициента распределения, причем это уменьшение зависит от степени действия окислителя или восстановителя. Для растворов HCl и KJ уменьшение величин *D* обусловлено образованием неэкстрагируемых комплексных полигалоидных соединений аstatина.

Аппельман [31, 34] подробно изучил экстракцию нейтральных полигалоидов аstatина и других галогенов неполярными растворителями. Ниже приведены коэффициенты распределения различных полигалоидов, а также J₂ и Br₂ при экстракции четыреххлористым углеродом из воды при 21 °С [34]:

	Коэффициент распределения		Коэффициент распределения
AtBr	0,04	JCl	0,34
AtJ	5,5	Br ₂	27
JBr	4,3	J ₂	86

Экстракция молекул полигалоидов, состоящих из двух различных атомов, значительно ниже экстракции молекул, содержащих два одинаковых атома. Этот факт можно объяснить различной степенью полярности молекул: например, молекула AtJ является диполем, а молекула J₂ неполярна [29]. Экстракционное поведение AtJ освещено также в работах [29, 33, 39].

Экстракция хлорокомплексов аstatина подробно изучена в работах [2, 166]. Полигалоидные комплексные анионы аstatина хорошо экстрагируются полярными растворителями (например, диэтиловым и диизопропиловым эфиром) из солянокислых растворов, обработанных хлором (рис. 106). Извлечение аstatина значительно повышается в присутствии азотной кислоты. Например, из раствора 7 М HCl и 0,9—1,6 М HNO₃ экстрагируется ~95% аstatина. На экстракцию не влияют небольшие количества HF. Реэкстракция аstatина осуществляется с помощью 0,1 М станнита натрия в 2М растворе NaOH, причем одновременно происходит очистка аstatина от следов полония, золота и других элементов [2].

В работе [8] было установлено, что астатин, окисленный ионами Ce⁴⁺, хорошо экстрагируется из 4—5 М растворов HNO₃, H₂SO₄ и HClO₄ диизопропиловым эфиром. Следует отметить, что микроколичества иода в этих условиях не экстрагируются (по дан-

ным работы [131] Ce^{4+} окисляет иод, присутствующий в невесомых количествах, до JO_3^- .

Экстракционные методы отделения астатина от других элементов основаны на высоком извлечении астатина из обработанных хлором солянокислых растворов изопропиловым или диизопропиловым эфиром. В этом случае происходит эффективное отделение астатина от многих элементов, в частности от больших количеств свинца, висмута и тория [2, 166]. Нейман [166] предложил следующий метод выделения и очистки астатина.

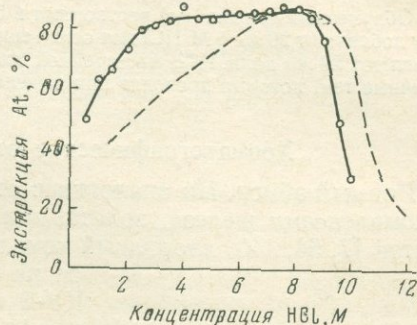


Рис. 106. Экстракция астатина из солянокислых растворов диизопропиловым эфиром в зависимости от концентрации HCl

Сплошная кривая построена по данным работы [2], пунктирная кривая — по данным работы [166]

Металлический висмут растворяют в азотной кислоте, раствор упаривают до небольшого объема и затем прибавляют конц. HCl в таком количестве, чтобы ее концентрация в растворе была 8 М. Из охлажденного раствора астатин экстрагируют изопропиловым эфиром, насыщенным 8 М HCl. Органическую фазу промывают 8 М раствором HCl и астатин реэкстрагируют раствором NaOH, содержащим небольшое количество $Fe(OH)_3$, которая сорбирует соэкстрагирующиеся примеси. Выход астатина составляет $\sim 90\%$.

Бэртон, Гиорсо и Пьерлман [46] для отделения астатина от висмута, полония и свинца предложили проводить экстракцию из концентрированных солянокислых растворов диизопропиловым эфиром, содержащим небольшое количество 20%-ного раствора три-н.бутилфосфата в изобутиловом эфире. Экстракцию проводят в присутствии двухвалентного железа в качестве восстановителя. Органическую фазу промывают смесью 2 М HNO_3 и 4 М HCl для удаления следов полония, висмута и свинца. Для реэкстракции астатина используют раствор NaOH.

Халкин с сотр. [2] разработали экстракционный метод выделения астатина из висмута и тория, облученных протонами с энергией 660 Мэв. В качестве примера приведем методику выделения астатина из висмута.

1 г облученного металлического висмута растворяют в 5 мл конц. HNO_3 при нагревании в колбе с обратным холодильником. К раствору добавляют 40 мл 8 М HCl, насыщенной хлором, и экстрагируют астатин 60 мл диизопропилового эфира. Органическую фазу дважды промывают 15 мл 8 М HCl и астатин реэкстрагируют 40 мл 0,1 М раствора станнита натрия в 2 М NaOH. Затем проводят несколько осадений теллура, добавленного в раствор, из щелочной и кислой сред. Отделение астатина от теллура проводят экстракцией диизопропиловым

эфиром. После двукратной промывки органической фазы 8 М раствором HCl астатин реэкстрагируют водой.

Этим методом получают радиохимически чистый астатин в 0,01 М HCl. Методика выделения астатина из облученного свинца отличается от описанной выше только операцией растворения.

Облученный свинец (1 г) растворяют в 5 мл 6 М HNO₃ и к полученному раствору добавляют 20 мл 4 М HCl для осаждения PbCl₂. Осадок фильтруют, в раствор добавляют 20 мл конц. HCl, насыщенной хлором, и затем проводят операции, аналогичные тем, которые проводят при выделении астатина из висмута.

Хроматографическое отделение астатина

Ионный обмен. По аналогии с отрицательно заряженными хлорокомплексами железа, золота, галлия и других переходных элементов [7, 54, 146] хлоридный комплекс астатина сильно сорбируется

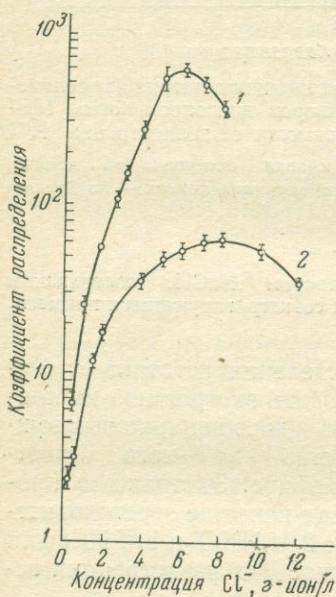


Рис. 107. Коэффициенты распределения астатина, окисленного хлором, между катионитом дауэкс-50×8 и растворами LiCl (1) и HCl (2) [4]

на катионитах типа дауэкс-50 и КУ-2 из насыщенных хлором растворов HCl и хлоридов щелочных металлов (рис. 107) [4, 23]. Максимальное поглощение астатина наблюдается в интервале концентраций хлорид-иона 5—8 М. При понижении концентрации ионов Cl⁻ наблюдается резкое уменьшение коэффициента распределения, что, по-видимому, обусловлено распадом хлорокомплекса астатина.

Сорбция одновалентного катиона астатина на катионите дауэкс-1×8 практически протекает полностью, что следует из табл. 51.

Для концентрирования астатина, его отделения от радиоактивных примесей и анализа элементоорганических соединений Халкин с сотр. [4, 22, 23] широко применяли хроматографические методы. Эти методы основаны на высокой сорбции окисленного хлором астатина из концентрированных растворов HCl на катионите дауэкс-50×8.

Исходный препарат (5—15 мг элементарного теллура с соосажденным астатином) растворяют в 0,2—0,3 мл 8 М HCl при окислении теллура хлором и полученный раствор пропускают со скоростью 1—2 капли в минуту через хроматографическую колонку размером 5×2 см с катионитом, предварительно промытым 5—10 мл 8 М HCl (насыщенной Cl₂). Теллур вымывают 0,5—1 мл 8 М раствором HCl (насыщенной Cl₂), причем вместе с теллуrom вымывается более 99% полония, присутствующего в растворе вследствие недостаточной предварительной очистки

At, а также образующегося в результате распада астатина за время обработки препарата. После вымывания с колонки теллура и примесей радиоэлементов астатин десорбируют хлорной водой со скоростью элюирования 3—4 капли в минуту. Значительная часть (80% от нанесенного на колонку астатина) вымывается первыми

Т а б л и ц а 51

Коэффициенты распределения катиона астатина между дауэкс-1×8 и растворами HNO_3 [6,29]
50—60 мг ионита зернением 200—400 меш;
концентрация $\text{C}_{72}\text{O}_7^{2-} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Концентрация HNO_3 , M	Коэффициент распределения
0,4	$61,4 \pm 1,3$
0,6	$38,4 \pm 0,5$
0,9	$17,5 \pm 0,4$
1,25	$11,0 \pm 0,3$

8—10 каплями ($\sim 0,5 \text{ мл}$). 7—10% астатина не десорбируется с катионита. Концентрация HCl в элюате $\sim 0,5 \text{ M}$. Для получения азотнокислого раствора астатина раствор вновь пропускают через колонку с катионитом, предварительно обработанным горячим 3 M раствором HNO_3 , содержащим 0,01 г-ион/л $\text{C}_{72}\text{O}_7^{2-}$ (для подавления восстановительных свойств катионита [54]), и затем 0,1 M раствором HNO_3 до полного удаления ионов Cl^- . Астатин десорбируют 0,5 мл 8 M HNO_3 , содержащей 0,005 г-ион/л $\text{C}_{72}\text{O}_7^{2-}$.

Бумажная и тонкослойная хроматография. Методы тонкослойной хроматографии применены для разделения и идентификации элементоорганических соединений At и J [22, 29]. При этом авторы упомянутых работ исходят из предположения об идентичности хроматографического поведения аналогичных соединений астатина и иода, что было подтверждено экспериментальным путем. На рис. 108 представлены кривые хроматографического поведения при проявлении в ацетоне смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{AtCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AtCl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl}$.

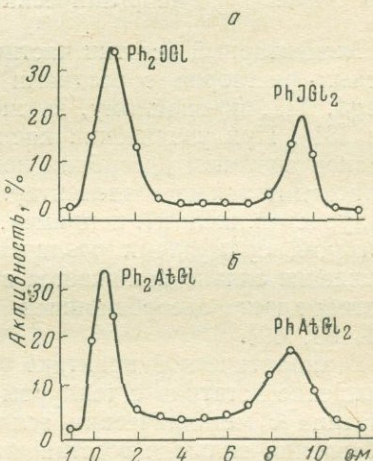


Рис. 108. Разделение смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl}$ (а) и смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{AtCl}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AtCl}$ (б) методом хроматографии на бумаге [22]

Анализ элементоорганических соединений астатина производят методом восходящей хроматографии на бумаге марки «Быстрая» в стеклянных цилиндрах высотой 40 см и диаметром 4 см. В цилиндр добавляют ~25 мл проявляющего растворителя — ацетона, в который погружают 0,5 см бумажной ленты шириной 2 см. Предварительно анализируемый раствор наносят на бумагу в виде узкой полоски на расстоянии 2 см от нижнего края бумаги. После поднятия фронта растворителя на 10 см выше уровня нанесения вещества хроматографическую бумагу вынимают, высушивают, разрезают на полоски шириной в 1 см и измеряют радиоактивность астатина и иода.

Метод тонкослойной хроматографии был применен Норсеевым [23] для дополнительного анализа толилпроизводных астатина.

На стеклянную пластинку с накатанным на нее слоем сорбента из смеси силикагеля и гипса толщиной ~1 мм наносят каплю анализируемого раствора на расстоянии 3 см от края погружения в растворитель, затем пластинку опускают в специальный кристаллизатор под углом 10°. В кристаллизатор прибавляют проявляющий раствор (ацетон) в таком количестве, чтобы сорбент был погружен в него не более чем на 1 см. После поднятия растворителя на 10 см пластинку вынимают и высушивают на воздухе. Сорбент с пластинки удаляют по частям в пробирку и измеряют его радиоактивность.

Отделение астатина соосаждением и сорбцией неорганическими соединениями

Элементарный астатин частично соосаждается из водных слабых кислотных растворов с осадками некоторых гидроокисей, а также с AgJ , TlJ , по-видимому, за счет адсорбции на поверхности осадков [31]. При увеличении кислотности раствора или промывании осадков ацетоном адсорбция полностью подавляется. Соосаждение происходит также с элементарным теллуром (при восстановлении теллуристой кислоты, например, сернистым газом), с металлическим серебром, сульфидами различных тяжелых металлов, причем соосаждение сильно понижается в присутствии носителя — иода, что подтверждает адсорбционный характер соосаждения астатина [62, 63, 89].

В аналитической практике особенно важное значение имеет соосаждение астатина с теллуром [2, 17, 23, 150, 151]. Соосаждение астатина с металлическим теллуром протекает из растворов при добавлении сильных восстановителей, например SnCl_2 , причем соосаждение астатина мало зависит от количества осадка теллура [2]. Соосаждение астатина с теллуром происходит даже из конц. HCl (80—90% астатина соосаждается с 3 мг Те). При соосаждении происходит эффективная очистка астатина от примесей сурьмы, осмия, таллия и иода. В щелочной среде астатин не соосаждается с теллуром.

Соосаждение полигалоида AtJ с элементарным иодом из хлороформных растворов изучено в работе [41]. Распределение микроком-

понента между кристаллами и раствором протекает согласно формуле Дернера и Госкинса

$$\frac{\lg \{[\text{AtJ}_p]/[\text{AtJ}_p + \text{AtJ}_{\text{TB}}]\}}{\lg \{[\text{J}_{2p}]/[\text{J}_{2p} + \text{J}_{2\text{TB}}]\}} = 4.$$

Ионы At^- и AtO_3^- изоморфно соосаждаются с осадками нерастворимых иодидов и иодатов соответственно и не удаляются при промывании кислотами или ацетоном [5, 33, 62, 63, 128, 137]. Соосаждение астатид-иона At^- из азотнокислых растворов, содержащих в качестве восстановителя сульфит-ионы, целесообразнее проводить с PdJ_2 , а не с AgJ , так как астатин может переходить в раствор при перекристаллизации осадка AgJ [39].

Для отделения астатина от основной массы облученной мишени можно использовать методы соосаждения. Эти методы используют обычно для получения радиохимически чистого астатина, образующегося при облучении свинца, висмута и тория протонами высокой энергии. В этом случае сечение образования изотопов астатина на 2—3 порядка меньше суммарного сечения образования продуктов расщепления [17, 20, 29, 151, 153, 165], поэтому необходима эффективная очистка астатина от многих высокоактивных радиоизотопов большинства элементов периодической системы. Лефор с сотр. [150, 151] предложили следующий метод выделения астатина из тория, облученного протонами с энергией 160 Мэв.

Ториевую мишень растворяют в конц. HCl с добавлением небольшого количества HF , раствор разбавляют до 3 М HCl и астатин соосаждают с элементарным теллуром при помощи SnCl_2 . Осадок растворяют в минимальном количестве конц. HNO_3 , раствор разбавляют и вновь осаждают теллур при пропускании SO_2 . Этой операцией достигается очистка астатина от полония. Полученный осадок теллура, содержащий астатин, растворяют в небольшом объеме конц. HNO_3 , раствор обрабатывают NaOH , доводят ее концентрацию до 2 М и осаждают теллур с примесями полония и других радиоактивных элементов с помощью станнита натрия. В фильтрат, содержащий астатин, добавляют небольшое количество HF , и раствор подкисляют до 0,3—0,5 М по HNO_3 . Из азотнокислого раствора астатин выделяется на серебряной фольге, которую затем растворяют в конц. HNO_3 и из раствора осаждают AgCl . В фильтрате вместе с α -радиоактивными изотопами астатина содержится небольшое количество ($\sim 0,1\%$) β - и γ -излучателей.

Методы соосаждения широко использовались и в других методах выделения и очистки астатина из облученного протонами высокой энергии висмута, свинца и тория [2, 4, 5, 17, 23]. В качестве примера приведем методику, предложенную Норсеевым [23].

Металлический торий растворяют в смеси 30 мл HCl и 2 мл HNO_3 с добавлением 1—2 капель конц. HF при непрерывном пропускании через раствор хлора. Полученный раствор нейтрализуют до 3 М по HCl и при перемешивании добавляют 10 мг теллура в виде H_2TeCl_6 и затем 5 мл 1 М раствора SnCl_2 . Для полного выделения астатина операцию осаждения теллура проводят еще 2 раза. Осадок 3 раза промывают 50 мл 0,01 М раствора SnCl_2 в 3 М HCl , затем растворяют при нагревании в 5 мл царской водки и осаждают теллур из 2 М раствора NaOH путем добавления 30 мл 0,1 М станнита натрия в 2 М NaOH . Вместе с теллуром соосаждаются радиоизотопы полония, золота, ртути и других элементов. В раствор,

содержащий астатин, добавляют 3—5 мг лантана и осаждают гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$, которая также захватывает большинство радиоактивных примесей. После отделения осадка путем фильтрования через стеклянный фильтр в раствор добавляют 25 мл конц. HCl , содержащей 5 мг Te . При этом происходит осаждение теллура, захватывающего астатин. Осаждение теллура проводят еще 2 раза. Осадок отделяют центрифугированием, дважды промывают 3 М раствором HCl , 1 раз 8 М раствором HCl и растворяют в 1 мл 8 М HCl при окислении теллура хлором. Отделение астатина от теллура проводят методами хроматографии или экстракции. Продолжительность выделения и очистки астатина составляет 5—6 час., а степень очистки $\sim 10^7$.

Из азотнокислых растворов элементарный астатин хорошо сорбируется на стекле, что используют для его выделения и очистки [31]. Адсорбция зависит от концентрации азотной кислоты: при повышении последней адсорбция астатина уменьшается.

На химическую природу поглощения астатина поверхностью материала подложки указывают данные, полученные в работах [4—6, 23]. Так, при выпаривании солянокислого раствора астатин практически весь остается на подложках из платины и серебра, в значительной степени на подложках из стали, олова и меди, в то время как с поверхности тантала, стекла и полиэтилена он практически весь улетучивается [4]. По данным работы [128], при выпаривании азотнокислого раствора на платиновой подложке остается около 74% астатина. Адсорбция астатина на различных поверхностях при выпаривании водных растворов изучалась также в работе [123].

Адсорбция астатина в катионной форме на платине из азотнокислых растворов подробно изучена в работах [6, 23]. Адсорбция увеличивается при повышении температуры, понижении концентрации HNO_3 и уменьшении объема раствора, из которого происходит адсорбция. Для установления равновесного состояния требуется около 40 мин. Почти 90% астатина сорбируется при температуре 90°C на пластинке платины размером 4 см^2 из 10 мл 1 М HNO_3 , содержащей $5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л $\text{Sr}_2\text{O}_7^{2-}$. Однако адсорбция катиона на суспензиях стекла, кварца, асбеста и сульфата бария незначительна и составляет примерно 1—2%.

Сильная адсорбция астатина в катионной форме при температуре $0\text{—}15^\circ\text{C}$ имеет место на осадках фосфорновольфрамата цезия Cs_3PW (88—97%) [5, 29], причем адсорбция резко уменьшается при повышении температуры и практически полностью отсутствует при 96°C . Значительно слабее сорбируется астатин на осадках гетерополивольфрамов рублидия и аммония. На осадках гидратированной окиси вольфрама $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сорбируется около 72% астатина.

Соосаждение одновалентного катиона астатина с бихроматами таллия и серебра из 1—2 М растворов HNO_3 составляет 95 и 75% соответственно, в то время как адсорбция на готовых осадках — 85 и 10%. Довольно хорошо соосаждается катион астатина с иодами одновалентных металлов [5, 29].

Во всех случаях адсорбции катиона астатина, образованного в азотнокислой среде в присутствии бихромат-иона, на осадках солей дигетерополикислот, гидратированной окиси вольфрама, на платине и т. д. степень адсорбции резко понижается при добавлении соляной кислоты, что можно объяснить образованием комплексного хлорокомплекса астатина [23].

Отделение астатина дистилляцией

Элементарный астатин обладает очень большой летучестью. Это свойство астатина используют для выделения его из облученной висмутовой мишени. На летучесть астатина с сухих твердых поверхностей оказывает влияние природа подложки и характер ее поверхности: летучесть обычно высока для чистых поверхностей. В приближенном виде испарение с чистых поверхностей стекла при комнатной температуре можно описать экспоненциальной кривой с периодом полуиспарения около часа. Летучесть с поверхности золота, серебра и платины значительно меньше: период полуиспарения равняется примерно 16 час. Низкая летучесть астатина с поверхностей этих металлов обусловлена, по-видимому, взаимодействием его с материалом подложки [4, 128, 132].

Таблица 52

Дистилляция астатина из различных растворов [128]

Состав раствора (10 мл)	Содержание астатина в дистилляте, %
16 М HNO ₃	14
5 М HNO ₃ (3 мг J ⁻)	2
12 М HCl	30
18 М H ₂ SO ₄	9
60%-ная HClO ₄	0
0,5 М H ₂ SO ₄ + 0,05 М Fe ²⁺	92,6
Четыреххлористый углерод	36
Бензол	38

Дистилляция астатина с различными кислотами изучена в работах [40, 63, 128]. Полученные данные сравнивались с дистилляцией иода в тех же условиях. Оказалось, что астатин обладает меньшей летучестью, чем иод. Так, при отгонке 90% объема 5 М HNO₃ только 2% астатина переходит в дистиллят, в то время как все количество иода отгоняется уже с 10% объема раствора. В табл. 52 представлены данные по дистилляции технеция из различных сред при отгонке 90% объема раствора.

Как следует из табл. 52, наиболее эффективно астатин дистиллируется из 0,5 М H₂SO₄, содержащей 0,05 М FeSO₄. Согласно дан-

ным работы [2], присутствие в сернокислом растворе небольших количеств теллура (5—10 мг) резко ухудшает дистилляцию астатина. На дистилляцию отрицательно влияют следы хлора, диизопропилового эфира, однако это влияние легко устраняется при увеличении в растворе концентратов FeSO_4 и H_2SO_4 . Так, из раствора 0,5 М FeSO_4 и 1 М H_2SO_4 дистиллируется более 90% астатина при перегонке 85% (по объему) исходного раствора.

Дистилляционные методы, основанные на большой летучести элементарного астатина, использованы для выделения астатина из висмута, золота и других элементов, облученных α -частицами или многозарядными ионами [31, 40, 46, 59, 62, 63, 83, 117, 128, 141]. Образующийся в этих ядерных реакциях астатин является основным продуктом, вклад других радиоактивных ядер незначителен [17, 153], и получение радиохимически чистого астатина сводится к отделению его от материала мишени, а также от радиоактивных изотопов полония, свинца и таллия [46]. Поэтому дистилляционные методы позволяют получать астатин в радиохимически чистом состоянии без перевода мишени в раствор. После облучения мишень нагревают в токе воздуха, инертного газа или вакууме до температуры 300—600° С и улавливают астатин, конденсирующийся на охлаждаемой жидким азотом поверхности стеклянной ловушки [46, 128, 141]. Для уменьшения содержания полония проводят повторную дистилляцию. Выход астатина при использовании висмута в качестве мишени и сравнительно низких температур очень мал (5—15%), что является недостатком этого метода (при температурах свыше 600° С начинает возгоняться и висмут). Предполагают [42], что низкий выход астатина обусловлен образованием нелетучих соединений астатина с висмутом. Так, нагревание висмутовой мишени на воздухе при 700—800° С способствует более эффективной дистилляции астатина (~80%), по-видимому, за счет разложения этих нелетучих соединений астатина. Для повышения выхода астатина до 30% Аппельман [31] предложил проводить дистилляцию следующим образом.

Облученную висмутовую мишень нагревают в сосуде из нержавеющей стали до 270° С для удаления летучих примесей и затем производят дистилляцию астатина при 800° С. Дистиллят улавливают с помощью охлаждаемой водой платиновой пластинки, которую подвешивают над расплавленной мишенью. Пластинку с астином помещают в U-образную кварцевую трубку и отгоняют вначале в вакууме при 130° С примеси, а затем при 500° С — астатин. Последний смывают со стенок трубки небольшим количеством разбавленной азотной кислоты.

Разработаны также дистилляционные методы выделения и очистки астатина от примесей из растворов H_2SO_4 в присутствии ионов двухвалентного железа [2, 17, 128].

Теллур с соосажденным астином растворяют в 2 мл конц. H_2SO_4 с добавлением 2 капель конц. HNO_3 , раствор разбавляют водой до 80—100 мл, добавляют 2 г FeSO_4 и проводят дистилляцию астатина. Дистиллят собирают в сосуд с раствором NaOH до тех пор, пока в перегонной колбе останется 10 мл раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов И. Л. Ж. неорган. химии, 4, 1270 (1959).
2. Беляев Б. Н., Ван Юн-юй, Синотова Е. Н., Нэмет Л., Халкин В. А. Радиохимия, 2, 603 (1960).
3. Бэгнал К. Химия редких радиоактивных элементов. Полоний — актиний. М., ИЛ, 1960.
4. Ван Фу-цзюн, Ган Мэн-хуа, Халкин В. А. Радиохимия, 4, 94 (1962).
5. Ван Фу-цзюн, Крылов Н. Г., Норсеев Ю. В., Чао Тао-нань, Халкин В. А. Сб. «Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов», М.—Л., изд-во «Наука», 1965, стр. 80.
6. Ван Фу-цзюн, Норсеев Ю. В., Халкин В. А., Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 351 (1963).
7. Ван Фу-цзюн, Норсеев Ю. В., Халкин В. А., Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 661 (1963).
8. Ван Юн-юй, Халкин В. А. Радиохимия, 3, 662 (1961).
9. Виноградов А. П., Алимарин И. П., Баранов В. И., Лаврухина А. К., Баранова Т. В., Павлоцкая Ф. И., Брагина А. А., Яковлев Ю. В. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (1—5 июля 1955 г.). Заседание отделения хим. наук. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 97.
10. Гамильтон, Дербин, Аслинг, Джонсон. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Радиоактивные изотопы и излучения в медицине, т. 10. М., Медгиз, 1958, стр. 218.
11. Генов Л. Ж. общ. химии, 29, 689 (1959).
12. Герлит Ю. Б., Павлоцкая Ф. И., Родин С. С. Хим. наука и промышленность, 4, 465 (1959).
13. Гольданский В. И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. М., Атомиздат, 1964, стр. 131.
14. Дзелепов Б. С., Пекер Л. К. Схемы распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
15. Захариазен В. Актиниды (под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца). М., ИЛ, 1955, стр. 627.
16. Крестов Г. А. Радиохимия, 4, 690 (1962).
17. Курганов Б. В., Мехедов В. Н., Чистяков Л. В., Кузнецова М. Я., Борисова Н. И., Соловьев В. Г. Ж. эксперим. и теорет. физики, 35, 56 (1958).
18. Кузнецова М. Я., Кузнецов В. В., Мехедов В. Н., Халкин В. А. Материалы совещания по применению радиохимических методов изучения ядерных реакций и γ -спектроскопии нейтронодефицитных ядер (Дубна), 1, 25 (1958).
19. Мищенко К. П., Флис Н. Е. Ж. прикл. химии, 30, 665 (1957).
20. Мурин А. Н., Преображенский Б. К., Ютландов И. А., Якимов М. А. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (1—5 июля 1955 г.). Заседание отделения хим. наук. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 160.
21. Мэддок А. Д. Усп. химии, 29, 1388 (1960).
22. Нефедов В. Д., Норсеев Ю. В., Савлевич Х., Синотова Е. Н., Торопова М. А., Халкин В. А. Докл. АН СССР, 144, 806 (1962).
23. Норсеев Ю. В. Кандидатская диссертация, ОИЯИ — ЛГУ, Дубна — Ленинград, 1965.
24. Ожигов Е. П. Ж. общ. химии, 34, 3519 (1964).
25. Ahrens L. H. Geochim. cosmochim. Acta, 2, 155 (1952).
26. Allison F. J. Chem. Educ., 10, 71 (1933).
27. Allison F., Bishop E., Sommer A. J. Am. Chem. Soc., 54, 616 (1932).
28. Allison F., Murphy E., Bishop E., Sommer A. Phys. Rev., 37, 1178 (1931).

29. Anders E. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **9**, 203 (1959).
30. Anderson E., *Dansk K. Videns. Selsk.*, **16**, 1 (1938).
31. Appelman E. H. *Chemical Properties of Astatine*. UCRL-9025, Ph. D. Thesis, University of California, 1960.
32. Appelman E. H. *U. S. Atomic Energy Com. NAS-NS*, 3012 (1960).
33. Appelman E. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 805 (1961).
34. Appelman E. H. *J. phys. Chem.*, **65**, 325 (1961).
35. Arotsky J., Mishra H., Symons M. C. R. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2582.
36. Arotsky J., Symons M. V. R. *Quarterly Rev.*, **16**, 282 (1962).
37. Assling C. W., Durbin P. W., Johnston M. F., Parrot M. W. *Endocrinology*, **64**, 579 (1959).
38. Aten A. H. W., Jr. *Beiträge zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts zum 80 Geburtstag von Lise Meifner, Otto Hahn und Max von Laue*. Vieweg Braunschweig, 1959, p. 121.
39. Aten A. H. W., Jr. *Advances inorg. chem. radiochem.*, **6**, 207 (1964).
40. Aten A. H. W., Jr., Doorgeest T., Hollstein U., Moecken P. H. *Analyst*, **77**, 774 (1952).
41. Aten A. H. W., Jr., Raaphorst J. G., Nooterboom G., Blasse G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 198 (1960).
42. Avignon P. *J. Phys. Radium*, **11**, 521 (1950).
43. Axensten S., Johansson C. M. *Arkiv. Fysik.*, **15**, 445 (1959).
44. Axensten S., Olsmats C. M. *Arkiv. Fysik.*, **19**, 461 (1961).
45. Barton G. W. *Phys. Rev.*, **82**, 13 (1951).
46. Barton G. W., Chiorso A., Perlman I. *Phys. Rev.*, **82**, 13 (1952).
47. Basson J. K. *Analyt. Chem.*, **28**, 1472 (1956).
48. Basson J. K., Shellabarger C. J. *Rad. Research*, **5**, 502 (1956).
49. Baumann F. J., Metzger N. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **70**, 536 (1949).
50. Bell R. P., Gells E. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2734.
51. Berg O., Tackel I. *Naturwiss.*, **26**, 571 (1925).
52. Berthelot A. *Compt. rend.*, **227**, 829 (1948).
53. Bishop E. *Phys. Rev.*, **43**, 38 (1933).
54. Blaedel W. J., Olsen E. D. *Analyt. Chem.*, **33**, 531 (1961).
55. Bligh N. M. *Sci. Prog.*, **21**, 109 (1926).
56. Blomqvist J., Wahlborn S. *Arkiv. Fysik.*, **16**, 545 (1959).
57. Brinkman G. A. *Standardization of Radioisotopes*, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, 1961.
58. Brinkman G. A., Veenboer J. T., Aten A. H. W., Jr. *Radiochim. Acta*, **2**, 48 (1963).
59. Burcham W. E. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **67A**, 555 (1954).
60. Burcham W. E., Haywood B. C. *Proc. Phys. Soc.*, **69A**, 862 (1956).
61. Clark C. H., Scaife C. W. *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1394 (1937).
62. Corson D. R., Mackenzie K. R., Segre E. *Phys. Rev.*, **57**, 1087 (1940).
63. Corson D. R., Mackenzie K. R., Segre E. *Phys. Rev.*, **58**, 672 (1940).
64. Corson D. R., Mackenzie K. R., Segre E. *Nature*, **159**, 24 (1947).
65. Crane E. *Ind. Eng. Chem. News. Edition*, **27**, 1302 (1949).
66. Cranshaw T. E., Harvey I. A. *Canad. J. Res.*, **26A**, 243 (1948).
67. De Separate R. Bani Press. Dacca, 18 (1937).
68. De Separate R. Bani Press. Dacca, 21 (1947).
69. Diamond H., Gindler J. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 143 (1963).
70. Druce I. *Chem. News*, **131**, 273 (1925).
71. Durand J. E. *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 1382 (1936).
72. Durbin P. W., Assling C. W., Johnston M. E., Parrot M. W., Jeung N., Williams M. H., Hamilton J. G. *Radiation Res.*, **9**, 378 (1958).
73. Durbin P. W., Hamilton J. C., Parrot M. W. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **86**, 369 (1954).

74. Duval C. *Chim. Analyt.*, **45**, 557 (1963).
75. Eiland H. M., Kahn M. *J. Phys. Chem.*, **65**, 1317 (1961).
76. Emeleys H. J. *Science Prog.*, **38**, 609 (1950).
77. English A. C., Cranshaw I. E., Demers P. D., Harvey I. A., Hincks E. P., Telley I. V., May A. N. *Phys. Rev.*, **72**, 253 (1947).
78. Everling F., König L. A., Mattauich J. H. E., Wapstra A. A. W. *Nucl. Phys.*, **18**, 529 (1960).
79. Finkelburg W., Stern F. *Phys. Rev.*, **77**, 303 (1950).
80. Flügge S., Krebs A. *Naturwiss.*, **32**, 71 (1944).
81. Foote P. *Nature*, **114**, 789 (1924).
82. Foreman B. M., Jr., Seaborg G. T. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 305 (1958).
83. Forsling W., Alväger T., Holm L. W., Melin O., Uhler J., Aström B. *Arkiv Fysik*, **19**, 83 (1961).
84. Friend I. *Nature*, **117**, 789 (1926).
85. Garrison W. M., Gile J. D., Maxwell R. D., Hamilton J. G. *Anal. Chem.*, **23**, 204 (1951).
86. Garvin H. L., Green T. M., Lipworth E., Nierenberg W. A. *Phys. Rev. Letters*, **1**, 74 (1958).
87. Germain L. *Phys. Rev.*, **78**, 90 (1950).
88. Ghiorso A., Meinke W., Seaborg G. *Phys. Rev.*, **74**, 695 (1948).
89. Good M. L., Edwards R. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 196 (1956).
90. Gordon G. E. UCRL-9083, 1960.
91. Gordy W., Thomas W. J. *Chem. Phys.*, **24**, 439 (1956).
92. Gregoire R. *Compt. rend.*, **206**, 1477 (1938).
93. Hagemann F., Katzin L. I., Studier M. H., Chiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **72**, 252, 253 (1947).
94. Hagemann F., Katzin L. I., Studier M. H., Seaborg G. T., Ghiorso A. *Phys. Rev.*, **79**, 435 (1950).
95. Hahn O. *Naturwiss.*, **14**, 758 (1926).
96. Haïssinsky M. *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, 668 (1949).
97. Haïssinsky M. *La Chimie Nucleaire et ses Applications.*, Masson, Paris, 1957, p. 157.
98. Hall K. L. UCRL-1460, 1951.
99. Hamilton J. G. *J. Appl. Phys.*, **12**, 440 (1941).
100. Hamilton J. G., Asling C. W., Garrison W. M., Scott K. C., Axelrod-Heller D. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **73**, 51 (1950).
101. Hamilton J. G., Asling C. W., Garrison W. M., Scott K. C., Axelrod-Heller D. *Pharmacol.*, **2**, 283 (1953).
102. Hamilton J. G., Durbin P. W., Parrot M. W. *Proc. Roc. Exp. Biol. Med.*, **86**, 366 (1954).
103. Hamilton J. G., Durbin P. W., Parrot M. W., *Clin. J. Endocrinolog. and Metabolism.*, **14**, 1161 (1954).
104. Hamilton J. G., Parrot M., Johnston M., Durbin P. University of California Radiation Laboratory, UCRL-2418, 11 (1953).
105. Hamilton J. G., Soley M. H. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **26**, 483 (1940).
106. Hamilton J. G., Soley M. H. *J. Appl. Phys.*, **12**, 314 (1941).
107. Hamilton J. G., Wallace-Durbin P., Parrot M. W. *Harwell Radioisotopes Conference.* Butterworths, London, 1954, p. 230.
108. Healy T. V. *Radiochim. Acta*, **3**, 106 (1964).
109. Hersfinkiel H. *Compt. rend.*, **184**, 968 (1927).
110. Hevesy G., Dansk K. *Videns. Selsk.*, **7**, 1 (1926).
111. Hevesy G., Hobbie R. *Z. anorg. allg. Chem.*, **208**, 107 (1932).
112. Hoff R. W., Asaro F., Perlman I. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **44**, 293 (1959).
113. Hoff R. W., Asaro F., Perlman I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1303 (1963).
114. Hoff R. W., Hollander C. M. *Phys. Rev.*, **109**, 447 (1958).

115. Hughes W. L., Gitlin D. U. S. Atomic Energy Comm. Document, BNL-314 (1954).
116. Hughes W. L., Klinenberg J. Brookhaven Nat. Lab., BNL-367, 42 (1955).
117. Hughes W. L., Smith E., Klinenberg J. Brookhaven Nat. Lab., BNL-406, 44 (1956).
118. Hulubei H. Bull. Acad. Romaine, 27, 124 (1945).
119. Hulubei H. J. Chim. Phys., 44, 225 (1947).
120. Hulubei H., Cauchois V. Compt. rend., 209, 39 (1939).
121. Hulubei H., Cauchois Y. Compt. rend., 210, 696 (1940).
122. Hyde E. K. J. Chem. Educ., 36, 15 (1959).
123. Hyde E. K., Ghiorso A., Seaborg G. T. Phys. Rev., 77, 765 (1950).
124. Hyde E. K., Ghiorso A. Phys. Rev., 90, 267 (1953).
125. Hyde E. K., Perlman I., Seaborg G. T. The nuclear properties of the heavy elements. Prentice-Hall, Englewood Cliffs., New Jersey, 1964, p. 1080.
126. Jentschke W. Phys. Rev., 77, 98 (1950).
127. Johnston M., Asling C. W., Durbin P. W., Hamilton J. G. University of California Radiation Lab. UCRL-3013, 35 (1955).
128. Johnston G. L., Leininger R. F., Segre E. J. Chem. Phys., 17, 1 (1949).
129. Joliot F. J. Chim. Phys., 27, 119 (1930).
130. Jones W. B. Phys. Rev., 130, 2042 (1963).
131. Kahn M., Wahl A. J. Chem. Phys., 21, 1185 (1953).
132. Karlik B. Monatsh., 77, 348 (1947).
133. Karlik B. Acta Phys. Austria, 2, 182 (1948).
134. Karlik B., Bernert T. Naturwiss., 30, 685 (1942).
135. Karlik B., Bernert T. Naturwiss., 31, 298, 492 (1943).
136. Karlik B., Bernert T. Naturwiss., 32, 44 (1934).
137. Karlik B., Bernert T. Z. Physik, 123, 51 (1944).
138. Karlik B., Bernert T. Naturwiss., 33, 23 (1945).
139. Karraker D. G., Templeton D. H. Phys. Rev., 81, 510 (1951).
140. Katz J. J., Maddock A. G., Roberts L. E. J., Verwey E. J. W. J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1303 (1963).
141. Kelly E., Segre E. Phys. Rev., 75, 999 (1949).
142. Kiser R. W. J. Chem. Phys., 33, 1265 (1960).
143. Klivenyi G. T., Lakatos B. Magyar Kem. Folyorat, 60, 136 (1954).
144. Kuroda K. Kagaku no Ryoiki, 1, 44 (1947).
145. Labhart H., Medicus H. Helv. Phys. Acta, 16, 225 (1944).
146. Labhart H., Medicus H. Helv. Phys. Acta, 16, 392 (1944).
147. Ladd M. F. C., Lee W. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 163 (1961).
148. Latimer R. M., Gordon G. E., Thomas T. D. J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 1 (1961).
149. Leigh-Smith A., Minder W. Nature, 150, 767 (1942).
150. Lefort M., Simonoff G., Farrago X. Compt. rend., 248, 219 (1959).
151. Lefort M., Simonoff G., Farrago X. Bull. Soc. Chim. France, N 10, 1726 (1960).
152. Lindgren I., Johansson C. M. Arkiv. Physik., 15, 445 (1959).
153. Lindner M., Osborne R. N. Phys. Rev., 103, 378 (1956).
154. Loring F. Chem. News, 125, 309 (1922).
155. Loring F. Chem. News, 132, 407 (1926).
156. Loring F., Druce J. Chem. News, 131, 305, 321, 337 (1925).
157. Mack J. E. Rev. Mod. Phys., 22, 64 (1950).
158. Maddock A. G. Quart. Rev. Chem. Soc., 5, 270 (1951).
159. Mang H. J. Phys. Rev., 119, 1069 (1960).
160. Martin C. Nature, 151, 309 (1943).
161. Melanaghlin J. Optic. Soc. Am., 54, 965 (1964).

162. Meinke W., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **75**, 314 (1949).
163. Miller J. F., Hamilton J. G., Putnam T. M., Haymond H. R., Rossi G. B. *Phys. Rev.*, **80**, 486 (1950).
164. Minder W. *Helv. phys. Acta*, **13**, 144m (1940).
165. Momyer F. E., Jr., Hyde E. K. *J. Inorg. Chem.*, **1**, 274 (1955).
166. Neuman H. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 349 (1957).
167. Nordheim L. W. *Phys. Rev.*, **78**, 294 (1950).
168. Parsons R. *Handbuch of electrochemical constants*, Butterworths Scientific Publication, London, 1959.
169. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **74**, 1730 (1948).
170. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **75**, 1096 (1949).
171. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **77**, 26 (1950).
172. Plataman R. L., Franck J. *Research Council Israel, Spec. Publ. N 1*, 21 (1952).
173. Prandtl W. *Angew. Chem.*, **39**, 1049 (1926).
174. Ramler W. J., Wing J., Henderson D. J., Huizinga J. K. *Phys. Rev.*, **114**, 154 (1959).
175. Ritter J. C., Smith W. G. *Phys. Rev.*, **128**, 1778 (1962).
176. Schats J. J. C., Aten A. H. W., Jr. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 197 (1960).
177. Schintlmeister I. *Osterr. Chem. Ztg.*, **41**, 315 (1938).
178. Sedlet J. In book «*Treatise on Analytical Chemistry*». London, II, 6, 487 (1964).
179. Segre E. *J. Appl. Phys.*, **12**, 309 (1943).
180. Schellabarger C. J., Durbin P. W., Parrot M. W., Hamilton J. G. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **87**, 626 (1954).
181. Sidgwick N. Y. *The Chemical Elements and their Compounds*. Clarendon, Oxford, vol. 2, 1950, p. 1195, 1225, 1237.
182. Stoner A. W. Report UCRL-3471, 1956.
183. Stoner A. W., Hyde E. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 77 (1957).
184. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T. *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 799 (1958).
185. Sull D. K., Sinke C. C. *Thermodynamic properties of the elements. Advances in Chemistry*, ser. 18. Washington, 1956.
186. Thoresen P. E., Asaro F. F., Perlman I. *Bull. of the Am. Phys. Soc.*, ser. II, **8**, 483 (1963).
187. Thoresen P. E., Asaro F. F., Perlman I. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1341 (1964).
188. Thomas T. D., Gordon G. E., Latimer R. M., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **126**, 1805 (1963).
189. Toshniwal G. *Bull. Acad. Sci. U. P. Agra*, **2**, 107 (1933).
190. Wagner E. *Electrochem.*, **26**, 260 (1920).
191. Wahlborn S. *Nucl. Phys.*, **3**, 644 (1957).
192. Walen R. J. *Compt. rend.*, **227**, 1090 (1948).
193. Walen R. J. *J. Phys. Radium*, **10**, 95 (1949).
194. Way K. U. S. Atomic Energy Commission Document, AECD-2484, 1949
195. Way K., Kunder D. N., McGinnis C. L., Lieshout R. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, vol. 6. Stanford, 1956, p. 129.
196. Wichers E. J. *Am. Chem. Soc.*, **72**, 1431 (1950).
197. Winn M. M. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **67A**, 949 (1954).
198. Wolfenden J. H. *Analyt. Chem.*, **29**, 1098 (1957).
199. Wolfgang R., Baker E. W., Caretto A. A., Cummig T. B., Friedlander G., Hudis T. *Phys. Rev.*, **103**, 394 (1956).
200. Yokaro K., Kunita., Furth J., Durbin P. W. *Cancer Res.*, **24**, 683 (1964).

Глава IV ФРАНЦИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФРАНЦИИ

В 1870 г. Д. И. Менделеев [26] предсказал возможность обнаружения в природе элемента с порядковым номером 87, который должен разместиться в периодической таблице химических элементов в первой группе 10-го ряда. Предсказанный для него атомный вес лежал в пределах 210—230. Элемент должен образовывать окисел Me_2O и быть аналогом цезия. Первое сообщение об «открытии» 87-го элемента появилось в 1925 г. [9]. Вплоть до 1937 г. многие исследователи пытались искать этот элемент в различных природных объектах: минералах, золе сигар, сена и грибов, в свекловичной патоке, в морской и минеральных водах. Для этой цели применялись разные физические методы: магнито-оптический [49], рентгеновские [74—76, 100, 101] и метод анализа катодных лучей [52]. Однако все эти работы не привели к убедительным доказательствам существования элемента 87 в природе; впоследствии стала понятна причина этих неудач — элемент 87 не имеет ни стабильных, ни долгоживущих радиоактивных изотопов.

Более успешными оказались работы, основанные на радиометрических методах. После того как были детально изучены радиоактивные ряды распада U^{235} , U^{238} и Th^{232} , оканчивающиеся стабильными изотопами свинца, естественно, возникло предположение о существовании радиоизотопов элемента 87 в виде промежуточных членов этих рядов. Еще в 1914 г. Мейер, Гесс и Панет [95] при исследовании тщательно очищенного препарата актиния Ac^{227} наблюдали α -частицы с пробегом 3,5 см, которые они приписали радиоизотопу элемента 87. Перей в 1939 г. детально исследовала α -частицы с таким же пробегом при распаде высокоактивного образца Ac^{227} и обнаружила дочерний β^- -активный продукт распада с $T_{1/2} = 21$ мин. [103, 104]. Химические свойства этого продукта оказались похожими на свойства цезия [119, 120]. Так, например, β^- -активность полностью оставалась в фильтрате при осаждении

BaCO_3 , сульфидов свинца и висмута, гидроокисей и фторидов лантана, но зато количественно переходила в осадок перхлората цезия. Таким путем было установлено, что указанный изотоп является изотопом 87-го элемента с массовым числом 223 (AcK). В 1946 г. Перей назвала этот элемент ф р а н ц и е м, а в 1949 г. Международный съезд химиков утвердил это название и принял для него символ Fr [56].

Изотопы франция

В настоящее время известно 18 радиоизотопов франция; половина из них с массовыми числами от 204 до 213 (за исключением Fr^{212}) обнаружена лишь в 1964 г. [34, 65] (табл. 53). Самыми «долгоживущими» изотопами франция являются Fr^{212} ($T_{1/2} = 23$ мин.) и Fr^{223} ($T_{1/2} = 22$ мин.). Детальный анализ радиоактивных свойств изотопов франция показал, что не существует никаких оснований ожидать открытия новых изотопов с более длинными периодами полураспада [17]. В соответствии с предсказаниями [17], все изотопы франция с массовыми числами ≤ 213 получены при ядерных реакциях с многозарядными ионами: $\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, xn)\text{Fr}^{113-x}$; $\text{Tl}^{203}(\text{C}^{12}, xn)\text{Fr}^{215-x}$; $\text{Tl}^{205}(\text{C}^{12}, xn)\text{Fr}^{217-x}$ и $\text{Pb}^{208}(\text{B}^{11}, xn)\text{Fr}^{213-x}$ [65]. Из них только Fr^{209} , Fr^{210} и Fr^{211} имеют $T_{1/2}$ порядка нескольких минут; все остальные — значительно меньше.

Появление сравнительно долгоживущего Fr^{212} среди легких короткоживущих изотопов франция не является случайным, а вытекает из рассмотрения систематики α -активных изотопов тяжелых элементов [102], согласно которой энергия α -распада у изотопов

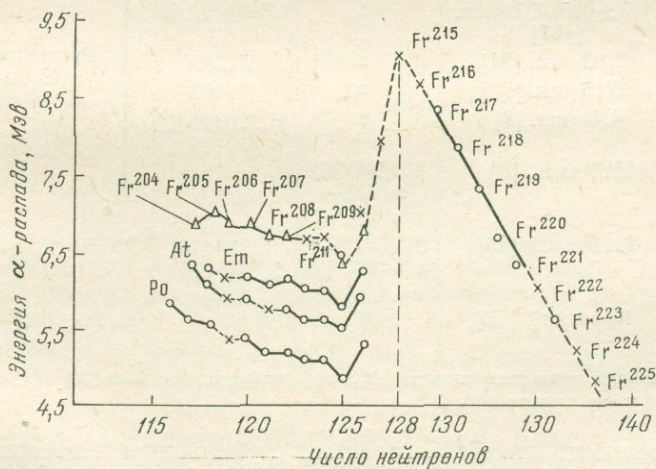


Рис. 109. Зависимость энергии α -распада изотопов Fr, Em, At и Po от числа нейтронов [17]

Δ — данные работы [65]

Изотопы франция

Массовое число	Период полураспада	Тип распада	Энергия излучения. Мэв	Реакции получения
204	$2,0 \pm 0,5$ сек.	α	$6,90 \pm 0,01$	$\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, 9n)$
205	$3,7 \pm 0,4$ сек.	α	$7,05 \pm 0,03$	$\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, 8n)$
206	$15,8 \pm 0,4$ сек.	α	$6,92 \pm 0,02$	$\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, 7n)$
207	$18,7 \pm 0,8$ сек.	α	$6,90 \pm 0,02$	$\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, 6n)$
208	$37,5 \pm 2,0$ сек.	α	$6,78 \pm 0,02$	$\text{Tl}^{203}(\text{C}^{12}, 7n)$ $\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, 5n)$
209	$54,4 \pm 1,0$ сек. [65]	α	$6,78 \pm 0,02$	$\text{Tl}^{203}(\text{C}^{12}, 6n)$ $\text{Au}^{197}(\text{O}^{16}, 4n)$
210	$159 \pm 5,0$ сек.	α	$6,68 \pm 0,02$ (6,7)*	$\text{Tl}^{203}(\text{C}^{12}, 5n)$
211	$186 \pm 4,0$ сек.	α	$6,68 \pm 0,02$ (6,7)*	$\text{Tl}^{203}, ^{205}(\text{C}^{12}, 4+6n)$
212	23 мин. [8] 19,3 мин.	α (44%) э.з. (56%)	$6,342$ (11%) $6,387$ (17%) $6,411$ (16%)	Расщепление ядер U и Th быстрыми протонами (17, 40)
213	$33,7 \pm 1,5$ сек. [65]	α	$6,90 \pm 0,01$ (7,0)*	$\text{Pb}^{208}(\text{B}^{11}, 6n)$ $\text{Tl}^{208}(\text{C}^{12}, 4n)$
214	Очень короткий	α	(8,0)**	} Расщепление Th и U быстрыми частицами
215	То же	α	(9,3)*	
216	» »	α	(8,7)*	
217	Короткий	α	8,3	
218	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ сек. [127]	α	$7,850 \pm 0,040$	
219	0,02 сек. [94]	α	7,300	} Расщепление Th и U быстрыми частицами
220	27,5 сек. [93]	α	6,690	
221	4,8 мин. [8]	α	$6,120$ (16%) $6,330$ (84%)	
222	14,8 мин. [8]	β^- (>99%) α (0,1—0,01%)		
223	22,1 мин. [43]	β^- (99,9%) α ($6 \cdot 10^{-3}$ %)	1,150 [78] $5,34 \pm 0,08$ [43]	$\text{Ra}^{226}(n, \gamma)$
224	Короткий [53]	β^-		$\text{Th}^{232} + p$ (230 Мэв)

* В скобках приведены значения E_{α} , предсказанные в работе [17].

** Оценено из данных рис. 109.

одного элемента линейно возрастает с уменьшением массового числа A . Линейный ход этой зависимости нарушается только вблизи ядер, обладающих заполненной оболочкой из 126 нейтронов (рис. 109). Было высказано предположение о существовании изотопа

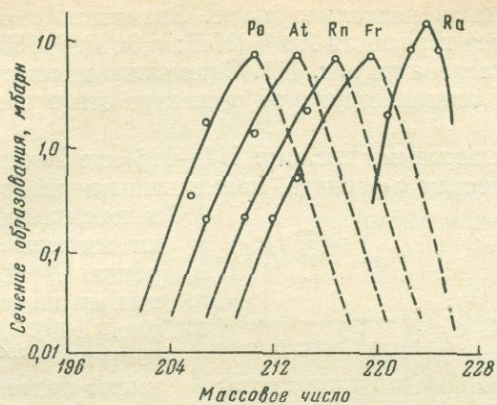


Рис. 110. Сечение образования изотопов франция и соседних элементов, образующихся при расщеплении ядер урана протонами с энергией 660 Мэв [23]

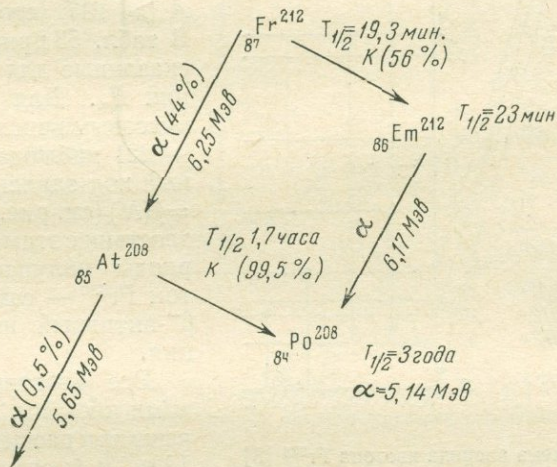


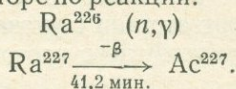
Рис. 111. Схема распада изотопа Fr²¹² [8]

франция с числом нейтронов 125, у которого E_{α} минимальна по сравнению с соседними изотопами. Поиски его закончились успешно; в продуктах облучения тория протонами с энергией 350 Мэв в 1950 г. был обнаружен Fr²¹² с $E_{\alpha} \cong 6,4$ Мэв и $T_{1/2} = 19,3$ мин. [82]. Основным источником получения этого изотопа являются продукты расщепления Th [30, 40] и U [22, 23, 29, 90] протонами высокой энергии.

В работе [23] оценены сечения образования изотопов франция с массовыми числами ≤ 220 в процессе расщепления ядер урана протонами с энергией 660 Мэв (рис. 110). Максимальный выход должен иметь Fr²¹⁰. Сечение образования Fr²¹² сравнительно низко (0,2 мбарн). При расщеплении ядер тория сечение образования

Основным источником получения Fr^{223} является препарат Ac^{227} , схема распада которого приведена на рис. 113. Fr^{223} образуется в результате α -распада Ac^{227} , составляющего 1,2% от его β^- -распада [115].

Препараты Ac^{227} получают либо из отходов уранового производства, либо путем облучения Ra^{226} в ядерном реакторе по реакции:



Сечение (n, γ) -реакции на Ra^{226} достаточно высоко (≈ 51 барн).

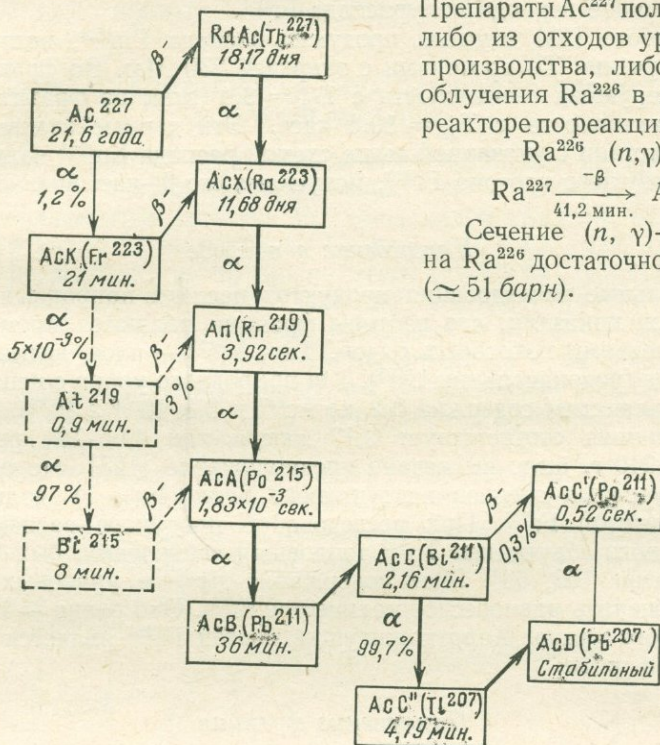
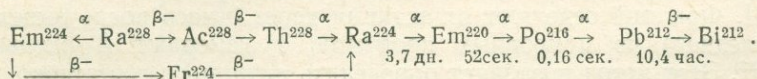


Рис. 113. Радиоактивный ряд актиния [40]
Основной путь распада показан жирными стрелками

Была определена вероятность α - и β^- -распадов изотопа Ra^{228} по схеме [61]:



С этой целью 2 мюри Ra^{228} выдерживали в течение двух недель для достижения равновесия. Эманацию выделяли из раствора пропусканием азота и охлаждением газа жидким кислородом. После выдержки активный осадок растворяли в HNO_3 и выделяли осадки нитрата бария (для Ra^{224}) и перхлората цезия (для Fr^{224}), которые были проанализированы при помощи толстослойных фотоэмульсий. Во фракции бария была обнаружена небольшая активность, по которой верхний предел отношения α/β у Ra^{228} был оце-

нен величиной $2 \cdot 10^{-8} \div 3 \cdot 10^{-9}$ в предположении, что период полураспада Em^{224} лежит в пределах от 6 мин. до 200 час. Во фракции цезия активность отсутствовала, что свидетельствовало о малой величине периода полураспада Fr^{224} .

В работе [53] изучены продукты распада Em^{224} , полученного при облучении Th протонами с энергией 230 Мэв. Во фракции радия обнаружена α -активность с $T_{1/2} = 3,4$ дня, во фракции свинца — β -активность с $T_{1/2} = 10,8$ часа. Эти данные подтверждают в соответствии с указанной выше схемой распада Em^{224} наличие короткоживущего изотопа Fr^{224} , испускающего β^- -частицы.

Нахождение в природе

Детальные исследования продуктов распада природных радиоэлементов показали, что изотопы франция являются промежуточными звеньями некоторых рядов. Так, Fr^{223} — член актиноуранового ряда (родоначальник U^{235}). 1 т природного урана с ненарушенным равновесием содержит 0,2 мг Ac^{227} и $3,8 \cdot 10^{-10}$ г Fr^{223} . Последняя величина соответствует 0,17 мкюри или $4,65 \cdot 10^6$ расп/мин. Еще в 1940 г. было высказано предположение [128], что одним из промежуточных звеньев нептуниевое ряда ($4n + 1$) должен являться изотоп Fr^{221} . При исследовании продуктов распада U^{233} , полученного облучением Th^{232} тепловыми нейтронами, был выделен этот изотоп [68, 69]. Зная содержание Np^{237} в урановых рудах, можно оценить равновесное количество Fr^{221} . Оно равно $\sim 10^{-17}$ г/т природного урана. Короткоживущий изотоп Fr^{224} является членом ториевого ряда.

Применение франция

Несмотря на малую продолжительность жизни, франций нашел практическое применение для определения актиния в природных объектах. Раньше это определение обычно осуществлялось путем измерения активности всех продуктов распада Ac^{227} после установления равновесия через три месяца. Перей разработала очень быстрый метод определения актиния по дочернему францию [105, 106]. Франций отделяют от актиния через 3 часа после выделения последнего из природных продуктов и измеряют β^- -активность Fr^{223} . Этот метод позволяет определять актиний с достаточно хорошей точностью в присутствии других радиоактивных элементов [111, 112]. Несколько отличный вариант был предложен Лаврухиной с сотр. [19].

Fr^{223} широко используется в биологических исследованиях [116—118]. При изучении распределения Fr , Rb и Cs в разных органах крыс установлено, что почки, печень и слюнные железы относятся к органам, преимущественно накапливающим щелочные металлы. Было показано, что Fr фиксируется также в искусствен-

ной саркоме; повышение активности Fr в пораженной ткани проявляется сразу после начала заболевания. Такой способ диагностики раковых заболеваний без всякого вреда для организма вследствие очень короткого времени жизни Fr^{223} или Fr^{212} безусловно весьма перспективен.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФРАНЦИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Франций, подобно другим щелочным металлам, не проявляет способности ни к комплексообразованию, ни к коллоидообразованию. Адсорбционные свойства Fr^+ из-за малой продолжительности жизни его изотопов не изучены. По аналогии с Cs^+ , для которого детально исследованы адсорбция на стекле [71, 72, 92], фторопласте-4 и полиэтилене [55, 60], можно полагать, что адсорбция Fr^+ на указанных поверхностях из водных растворов с pH 4—11 будет незначительной. Показано также, что адсорбция Cs^{137} на поверхности полипропилена значительно ниже, чем на покровном стекле и боросиликатном стекле пирекс [59]. По-видимому, франций будет проявлять аналогичные свойства.

В отличие от многих искусственных элементов (Pu, Np, Tc, Pm и др.) франций вследствие отсутствия у него долгоживущих изотопов не может быть получен в весовых количествах. Поэтому все химические и физические свойства франция изучены на чрезвычайно

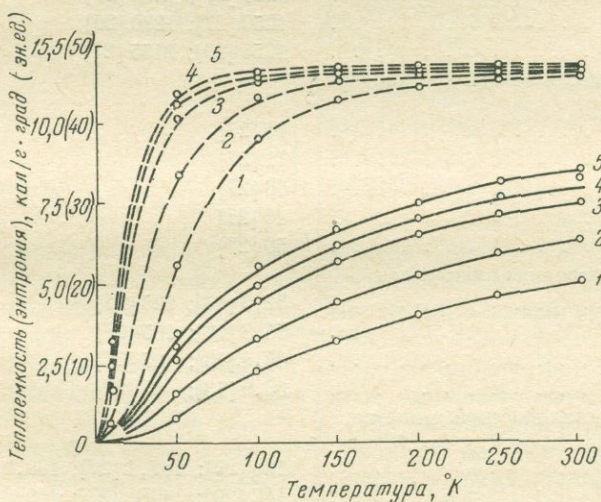


Рис. 114. Зависимость теплоемкости и энтропии галогенидов франция от температуры [16]

Кривые теплоемкости изображены штриховой линией, кривые энтропии — сплошной линией. 1 — FrF, 2 — FrCl, 3 — FrBr, 4 — FrJ, 5 — FrAt

Термодинамические характеристики франция и его соединений

Константа	Величина
Атомный радиус, Å	2,77 [27]; 2,8 [10]; 2,9 [29]
Ионный радиус, Å	1,78 [41]; 1,8 [29, 48]; 1,81 [27]
Ионизационный потенциал атома, эв	3,72 [29]; 3,83 [129]; 4,0 [27, 62]
Ионизационный потенциал иона, эв	-20,68 [27]; -21,5±0,7 [62]
Электроотрицательность	0,7 [2, 27, 29]
Нормальный электродный потенциал, в	-3,09 [29]
Плотность металла при 20°С, г/см ³	2,48 [29]; 2,4 [27]
Температура плавления, °С	8,0 [29]; 20±1,5 [27]
Температура кипения, °С	620 [29]; 640 [27]
Температура плавления, °С	
FrF	593 [27]; 615 [29]
FrCl	577 [27]; 590 [29]
FrBr	575 [29]; 590 [27]
FrJ	560 [29]; 600 [27]
Температура кипения, °С	
FrF	1092 [27]; 1150 [29]
FrCl	1223 [27]; 1275 [29]
FrBr	1250 [27]; 1270 [29]
FrJ	1250 [29]; 2155 [27]
Степень ионности связей (по Сандерсену)	
FrF	81 [27]
FrCl	71 [27]
FrBr	68 [27]
FrJ	60 [27]
FrOH	56 [27]
Теплота образования, ккал/моль	
FrF	82,6 [13]; 125 [27]
FrCl	55,8 [13]; 105 [27]
FrBr	44,4 [13]; 95 [27]
FrJ	33,9 [13]; 83 [27]
Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	
FrF	166 [29]; 167,4 [27]; 169,2 [14]
FrCl	147 [29]; 148 [27]; 149,6 [14]
FrBr	140 [29]; 144,4 [14]; 145 [27]
FrJ	133 [29]; 136,8 [14]; 137 [27]

Константа	Величина
Энергия связи, ккал/моль	
FrF	127,0
FrCl	105,7
FrBr	87,6
FrJ	94,1
	[13]
Энергия диссоциации на атомы, ккал/моль	
FrF	117,0
FrCl	100,2
FrBr	86,5
FrJ	75,0
	[13]
Теплота сублимации, ккал/моль	
FrF	41,6
FrCl	43,4
FrBr	45,3
FrJ	42,5
	[13]
Энтропия, эн. ед.	
FrOH	24,3 [27, 42]
FrNO ₃	37,4 [27]; 37,5 [42]
FrClO ₃	40,2 [27]; 40,4 [42]
FrBrO ₃	42,2 [27, 42]
FrClO ₄	42,7 [27]; 42,8 [42]
FrMnO ₄	47,4 [27]; 47,5 [42]
Fr ₂ CO ₃	49,0 [42]; 49,3 [27]
Fr ₂ SO ₄	54,9 [42]; 55,3 [27]
Fr ₂ CrO ₄	60,6 [42]; 61,0 [27]

малых количествах ($\leq 10^{-15}$ г). Согласно положению в периодической системе химических элементов, франций является самым электроположительным металлом. Электронная конфигурация франция имеет вид: $5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s$ (сверх структуры криптона). Франций обладает только одной степенью окисления (+1). Химические свойства франция изучались многими исследователями [17, 18, 22, 30, 40, 44, 90, 106—110, 113]. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что франций является полным аналогом Rb и Cs. Хлорид, нитрат, сульфат, фторид, сульфид, гидроксид, карбонат, ацетат и оксалат франция хорошо растворимы в воде; перхлорат, пикрат, иодат, хлороплатинат, хлоровисмутат, хлороантимонат, хлоростанат и кобальтинитрит франция, двойная соль $Fr_9Vi_2J_9$ и соли франция с гетерополикислотами — плохо растворимые соединения.

Некоторые термодинамические характеристики атомов и ионов франция и его соединений приведены в табл. 54. Зависимости теплоемкости и энтропии галогенидов франция от температуры (0—300 °С) представлены кривыми на рис. 114 [16]. Они показывают, что в области высоких температур теплоемкости всех соединений стремятся к достижению классического предела, энтропия на большом температурном интервале изменяется с определенным смещением кривых. При переходе от FrF к FrAt различия между термодинамическими функциями становятся меньше.

В соответствии с положением в периодической таблице франций должен иметь более отрицательный нормальный потенциал по сравнению с цезием ($E_0 = -3,04 \text{ в}$). Поэтому франций может быть выделен только на ртути. Однако известно, что сильно разбавленные амальгамы чрезвычайно неустойчивы. Об этом, например, свидетельствуют опыты, выполненные с 10^{-9} M растворами Cs^{137} [44]. Попытки получить сколько-нибудь воспроизводимые результаты для 10^{-14} M раствора франция окончились неудачей даже при использовании реактивов с высокой степенью очистки. Амальгама франция разлагается через несколько минут после выключения тока. Количество франция, выделившегося на ртути при определенном потенциале, ниже, чем количество цезия. Это свидетельствует о том, что Fr выделяется при более отрицательном потенциале, чем цезий.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАНЦИЯ

Измерение активности изотопа Fr²²³

При радиохимических исследованиях обычно пренебрегают α -распадом этого изотопа и определяют β^- -активность с энергией 1,15 Мэв (см. табл. 53 и схему распада на рис. 111). β^- -частицы с такой энергией легко можно сосчитать при помощи обычного счетчика Гейгера — Мюллера или пропорционального счетчика с учетом стандартных поправок на обратное рассеяние, самопоглощение и саморассеяние. Благодаря малому периоду полураспада Fr²²³ на обычном торцовом счетчике с 5%-ной геометрией можно определить $5 \cdot 10^{-19} \text{ г}$ франция с точностью $\pm 10\%$. Хайдом описан следующий метод определения эффективности счета β^- -частиц Fr²²³ [40, 78].

Образец радиохимически чистого, свободного от носителя Fr²²³ выпаривают в центре платинового диска диаметром 2,5 см. На диск помещают кольцевую асбестовую прокладку, а сверху на расстоянии нескольких миллиметров укрепляют чистый платиновый диск, коллектор. Под нижний диск помещают на 1 сек. горелку и нагревают платину до красного каления; при этом Fr²²³ собирается на коллекторе. Продукт его распада Ra²²³ и возможные примеси Ac²²⁷ и Th²²⁷ остаются на нижнем диске. Момент возгонки принимают за начало отсчета времени t_0 . Активность возгонанного образца определяют на β -счетчике и экстраполируют ее ко времени t_0 . Через несколько часов после распада Fr²²³ тщательно измеряют α -активность образца, принадлежащую Ra²²³ и продуктам его распада, на α -счетчике (с 52%-ной

геометрией). 25% измеренной активности соответствует Ra^{223} , а 1,25 распада этого изотопа соответствует 1000 распадов Fr^{223} . Путем простых вычислений определяют абсолютное значение первоначальной активности Fr^{223} в момент t_0 .

Этот метод достаточно точен; для большей уверенности измеряют энергию α -излучения при помощи многоканальных анализаторов импульсов.

Изотопу Fr^{223} на протяжении трех периодов полураспада отвечает прямая линия распада в полулогарифмическом масштабе с $T_{1/2} = 21$ мин., но затем появляется долгоживущая компонента, вызванная дочерними активностями. Если α -частицы Ra^{223} , Em^{219} и Po^{215} поглотить алюминиевой фольгой (толщиной в несколько миллиграммов на 1 см^2), то β^- -частицы Pb^{211} и Tl^{207} будут вносить свой вклад в измеряемую β^- -активность. Когда активность дочерних продуктов составит заметную долю от активности Fr^{223} , необходимо вновь очистить этот источник по методу, описанному выше.

Измерение активности изотопа Fr^{212}

Рассмотрение схемы распада изотопа Fr^{212} (см. рис. 110) показывает, что 56% его распада путем захвата орбитального электрона приводит к α -активному Rn^{212} с таким же, как у Fr^{212} , периодом полураспада. Следствием этого является то, что радиохимически чистый образец Fr^{212} будет распадаться по прямой, соответствующей двум периодам полураспада Fr^{212} . Как видно из рис. 115, $T_{1/2}$ Fr^{212} равен 36 мин. Трудность измерения активности Fr^{212} , особенно при изучении явления соосаждения с различными осадками, заключалась в том, что измеряемые образцы должны иметь небольшую толщину (около $1-3\text{ мг/см}^2$), и осадок должен быть равномерно распределен по поверхности подложки. В работе [22] предложен следующий быстрый метод приготовления таких осадков.

Осадок смешивают с органическим растворителем (спиртом, эфиром или ацетоном), переносят в центрифужную пробирку из плексигласа с отвинчивающимся дном, на которое помещают алюминиевый или слюдяной диск диаметром ~ 10 мм, и центрифугируют. На диске образуется тонкий, плотный и равномерно распределенный по поверхности осадок. Осадок высушивают под инфракрасной лампой и покрывают тонкой (десятые доли микрона) амиллацетатной пленкой.

Измерение α -активности Fr^{212} производят обычно на сцинтилляционном счетчике с кристаллом $ZnS(Ag)$, соединенным с фотоумножителем ФЭУ-19 [22, 90]. В работе [21] применялось счетное устройство, состоящее из торцового счетчика Т-25 БФЛ и кристалла $ZnS(Ag)$, что позволяло одновременно измерять β^- - и α -активность исследуемых образцов. Для измерения α -активности Fr^{212} широко используются также кремниевые полупроводниковые детекторы в сочетании с многоканальными анализаторами импульсов [4, 6, 65]. Это позволяет производить определение при строго фиксированной

энергии α -излучения и таким образом устранить вклад α -активностей дочерних продуктов.

Определение абсолютной активности Fr^{212} при измерениях суммарной активности Fr^{212} и Rn^{212} производят по формуле:

$$I_t = K_1 N_1^0 \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + \frac{K_2 N_1^0 \lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

где I_t — регистрируемая активность в момент времени t ; $N_1^0 \lambda_1$ — начальная активность Fr^{212} , λ_1 и λ_2 — константы распада Fr^{212} и Rn^{212} соответственно, K_1 и K_2 — коэффициенты счета активности этих изотопов.

При $K_1 = K_2 = 1$ и $\lambda_1 \cong \lambda_2 \cong \lambda$ формула (1) упрощается:

$$N_1^0 \lambda = \frac{I t}{e^{-\lambda t} (1 + \lambda t)}.$$

Предложен и другой прием определения активности Fr^{212} [79]. Аликвотную часть исследуемого раствора выпаривают на платиновом диске, а затем удаляют Rn путем нагревания пластинки и возгонки Fr^{212} по методу, описанному выше. В этом случае

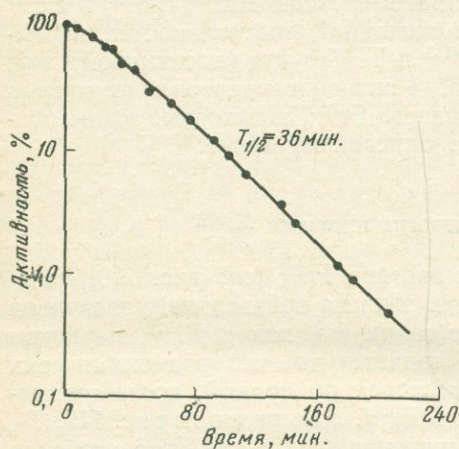


Рис. 115. Кривая распада изотопа Fr^{212} [90]

измерение активности диска должно проводиться сразу же после отгонки. По-видимому, при одновременном измерении большого числа образцов этот метод мало удобен.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ФРАНЦИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

До последнего времени одной из самых трудных проблем аналитической химии являлась проблема разделения щелочных элементов и в особенности самых тяжелых из них. Решение вопроса об отделении франция в значительной мере осложняется малым временем жизни его изотопов. Трудность разделения тяжелых щелочных элементов Rb, Cs, Fr обусловлена близостью их ионных радиусов.

Задача отделения франция от других щелочных элементов возникает при анализе продуктов разнообразных ядерных реакций. При анализе природных объектов вначале производят отделение Ac^{227} от основных компонентов, а затем от продуктов его распада

(см. схему рис. 113) [1, 3, 31, 33, 39, 40, 80, 125]. Из As^{227} после установления радиоактивного равновесия (через 2 часа) выделяют Fr^{223} .

Экстракционное отделение франция

Впервые перевести соединения франция в органический растворитель удалось Мюксару, Леви и Буисьеру [97], которые изучили экстракцию тетрафенилбората франция нитробензолом. Для этого водный раствор хлорида франция приливают к буферному раствору бората натрия (рН 9), добавляют тщательно очищенный путем обработки NH_4OH водный раствор тетрафенилбората натрия до 0,05 М концентрации. Экстракцию производят равным объемом нитробензола при тщательном перемешивании в течение 3 мин. Степень экстракции франция составляет свыше 99%. В этих условиях экстрагируются Ra, Tl (I), а также Rb и Cs [63]. Изучена экстракция тетрафенилборатов франция и цезия бензолом, метилизобутилкетонем и их смесью в зависимости от рН раствора, концентрации тетрафенилбората натрия и ацетона, от соотношения объемов фаз и растворителей в органической фазе [83]. Добавление соли кальция (40 мг Ca^{2+} на 33 мл водной фазы) предотвращает образование эмульсии. Тетрафенилбораты цезия и франция экстрагируются бензолом при рН 2—8. Большие количества калия подавляют экстракцию, причем в большей степени при экстракции бензолом и в меньшей степени при экстракции смесью бензола и метилизобутилкетона (1 : 1).

Таблица 55

Экстракция франция и цезия 1 М раствором БАМФ в циклогексане из щелочных сред [46]

Концентрация NaOH, М	Экстракция, %	
	Cs	Fr
0,001	56,7	80
0,01	93,2	97
3,0	97,6	100
10,0	31,4	100

Изучена экстракция франция [46] и цезия [121] из щелочных сред раствором 4-втор.бутил-2(α-метилбензол)фенолом (БАМФ) в циклогексане. Степень экстракции франция, так же как и цезия, несколько возрастает с увеличением концентрации NaOH до некоторого предела (10^{-2} М) (табл. 55). Дальнейшее увеличение кон-

центрации NaOH вплоть до 10 М не оказывает влияния на экстракцию франция и цезия.

В работе [4] исследована экстракция франция и цезия раствором дипикриламина в нитробензоле (табл. 56). Степень экстракции прямо пропорциональна концентрации реагента в органической фазе (до 0,01 М). Найдено, что соотношение Fg к дипикриламину в пределах его концентрации 0,0005 ÷ 0,005 М равно 1:1. Коэффициент распределения Fg значительно выше коэффициента распределения Cs. Максимальное различие соответствует концентрации дипикриламина, равной 0,01 М; коэффициент разделения равен 7.

Таблица 56

Экстракция франция и цезия раствором
дипикриламина в нитробензоле из
0,0093 М NaOH [4]

Концентрация дипикрил- амина, М	Коэффициент распределения	
	Cs	Fg
$5 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,16
$2 \cdot 10^{-3}$	0,63	1,6
$5 \cdot 10^{-3}$	1,09	2,6
$1 \cdot 10^{-2}$	1,6	11,2
$2 \cdot 10^{-2}$	4,0	7,5
$5 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,8

Экстракционные методы выделения Fg из природных объектов основаны главным образом на способности радиоэлементов (Pa, Ac и многих продуктов его распада) экстрагироваться ТТА [1, 19, 40, 44, 67, 125], а также три-н.бутилфосфатом [40]. В работе [97] франций отделяли от всех продуктов распада Ac²²⁷, за исключением Tl²⁰⁷, экстракцией в виде тетрафенилбората нитробензолом из раствора с pH 9, содержащего 0,05 М тетрафенилбората натрия и 1% комплексона III. Актиний вымывали из органической фазы двумя объемами 1 М HCl. В присутствии комплексона III (0,5 М) Fg²²³ отделяли от Ac экстракцией из щелочных сред 1 М раствором БАМФ в циклогексане [46].

Отделение франция и цезия от 20 мг U возможно экстракцией их тетрафенилборатов смесью бензола и метилизобутилкетона (1:1) из раствора с pH 5 [83].

Изучена экстракция франция диэтиловым эфиром из растворов 6 М HCl и 1,5 М HNO₃, амиловым эфиром из 4М HCl и три-н.бутилфосфатом из 4 М HNO₃ [22]. Франций в этих условиях количественно остается в водной фазе.

Хроматографическое отделение франция

Ионный обмен

Изучена ионнообменная сорбция франция, цезия и рубидия на катионитах КУ-1 и КУ-2 [24, 25, 28, 29, 90]. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации HCl изображена на рис. 116, а и б. В соответствии с уменьшением радиусов гидратированных ионов коэффициенты распределения увеличиваются в ряду $Rb < Cs < Fr$ независимо от концентрации HCl и природы ионита.

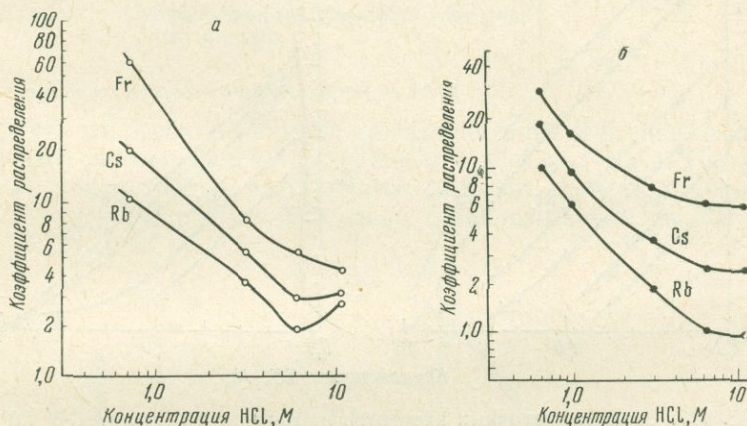


Рис. 116. Сорбция франция, цезия и рубидия на катионитах КУ-2 (а) и КУ-1 (б) из растворов HCl [90]

Коэффициент распределения франция между катионитом КУ-1 и 0,6 M раствором HCl почти в 2 раза выше, чем в случае сорбции на катионите КУ-2. Сорбция рубидия и цезия из растворов < 1 M HCl на катионитах КУ-1 и КУ-2 почти одинакова. Коэффициенты распределения этих элементов резко уменьшаются с увеличением концентрации HCl вплоть до 6 M.

При больших концентрациях HCl сорбция франция на катионите КУ-2 изменяется незначительно. Сорбция франция и цезия (рубидия) катионитом КУ-1 по-разному зависит от концентрации HCl: коэффициент распределения франция уменьшается с увеличением концентрации HCl, сорбция цезия (рубидия) проходит через минимум при концентрации HCl 6 M. Различие в ионообменном поведении указанных элементов обусловлено увеличением константы обмена с ростом концентрации HCl за счет дегидратации, степень которой различна для исследуемых катионов (Fr^+ — наименее гидратированный катион). На характер протекающих процессов может оказать влияние и различие в степени изменения осмотических

свойств различного типа ионитов, например набухаемости, с увеличением концентрации HCl . Наибольшие различия коэффициентов распределения франция и цезия наблюдаются в 5–6 М HCl , а для катионита КУ-1 также и в 0,6 М HCl .

В работе [99] изучено поведение ионов щелочных металлов на катионитах дауэкс-50×8 (аналог КУ-2) и дуалит С-3 в зависимости

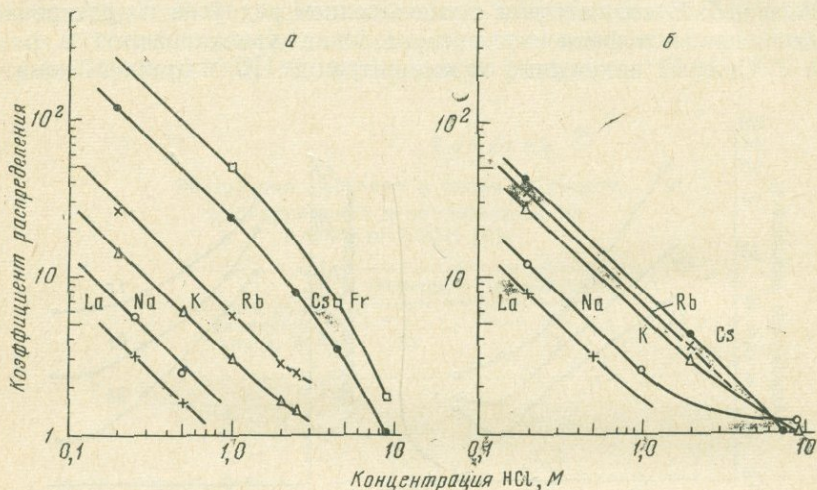


Рис. 117. Сорбция щелочных элементов на катионитах дуалит С-3 (а) и дауэкс-50×8 (б) из растворов HCl [99]

от концентрации HCl (рис. 117). Получены большие различия коэффициентов распределения всех щелочных элементов при сорбции на последнем катионите независимо от концентрации HCl . Коэффициенты распределения франция, рубидия и цезия между катионитом дауэкс-50×8 и растворами HCl близки между собой. Коэффициент распределения франция зависит не только от концентрации HCl , но и от типа катионита (см. табл. 57) [90, 99].

Сорбция щелочных элементов на катионитах увеличивается в присутствии метанола (рис. 118, табл. 57) [99]. В области малых концентраций HCl увеличение сорбции франция еще значительно. Коэффициент распределения франция при сорбции из 0,2 М HCl , содержащей 80% метанола, достигает 1000. Однако с увеличением концентрации спирта отношение коэффициентов распределения франция и цезия слегка уменьшается. Так, в 1 М HCl при 25 °С это отношение составляет 2,1 в отсутствие метанола и 2,0 в присутствии 80% CH_3OH .

Изучено влияние заряда и концентрации других ионов на ионообменную сорбцию Fr^+ и Cs^+ . Из данных, приведенных в табл. 58.

Сорбция франция на различных катионитах

Катионит	Тип катионита	Коэффициент распределения	
		1 М HCl	10 М HCl
КУ-1	Сульфированный фенолформальдегидный кислый	35	4,2
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола	17	5,9
Дуалит	Сульфированный фенолформальдегидный кислый	50 240 *	1,7 —

* В присутствии 80 объемн. % CH_3OH из 2,2 М HCl.

следует, что сорбция Fr^+ и Cs^+ на катионите КУ-2 из растворов электролитов увеличивается в ряду: $\text{BaCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{NaCl}$. При увеличении концентрации электролитов в 6 раз степень сорбции Fr^+ и Cs^+ уменьшается незначительно (приблизительно на 30—40%).

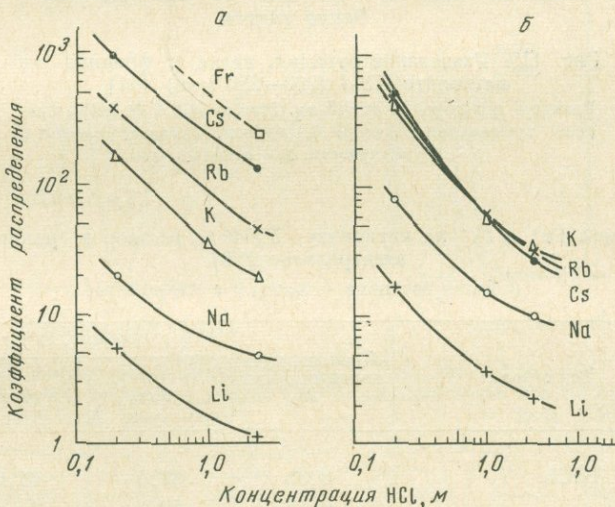


Рис. 118. Сорбция щелочных элементов на катионитах дуалит С-3 (а) и дауэкс-50 × 8 (б) из растворов HCl, содержащих 80% метанола [99]

Для разделения Rb и Cs используются методы вытеснительной хроматографии при элюировании водными растворами HCl [32, 54, 84, 85, 99, 126], водно-метанольными растворами HCl [7, 96, 99, 133], водно-ацетоновыми растворами HCl [58] и водно-метанольными растворами HCl, содержащими фенол [130]. Однако продолжитель-

ность этих методов значительно больше, чем время жизни изотопов франция. Только в работе [25] найдены условия быстрого разделения Cs и Rb на катионите КУ-1.

Отношение коэффициентов распределения рубидия, цезия и франция при сорбции на катионите КУ-1 выше, чем при сорбции на катионите КУ-2 при двух концентрациях HCl : 5—6 М и 0,7 М

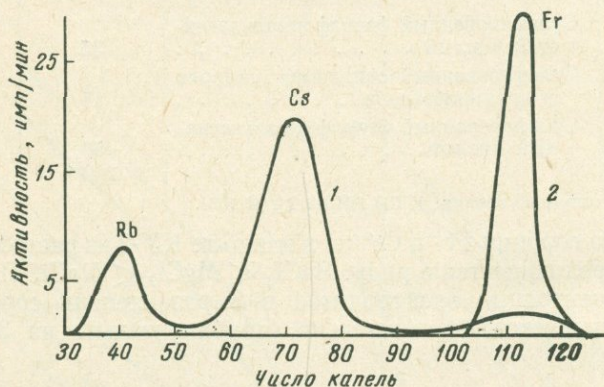


Рис. 119. Разделение рубидия, цезия и франция на катионите КУ-1 (200—250 меш) [21]

Размеры колонки: $13 \times 0,3$ см. Элюент — 5,5 М HCl. Скорость протекания раствора 0,1 мл/мин. Температура $\sim 20^\circ$ C
1 — β -активность; 2 — α -активность

Таблица 58

Сорбция Fr^+ и Cs^+ на катионите КУ-2 из растворов различных электролитов [90]

(Объем раствора 4 мл; 0,9 г катионита)

Электролит	Концентрация электролита, М	Сорбция, %	
		Fr^+	Cs^+
BaCl_2	0,06	67,0	62,6
	0,12	59,0	54,0
	0,24	45,4	37,2
MgCl_2	0,06	72,3	70,0
	0,12	65,0	62,5
	0,24	55,5	50,0
NaCl	0,06	84,0	83,4
	0,12	77,0	73,0
	0,24	65,6	60,0
	0,38	52,0	48,2

(см. рис. 116, а, б). Этот факт лежит в основе хроматографического разделения указанных элементов на колонке катионита КУ-1 [21, 28]. Катионит КУ-1 с зернением 200—250 меш загружают в колонку размером $13 \times 0,3$ см и приводят в равновесие с растворами HCl. Анализируемый раствор (0,05—0,1 мл), содержащий индикаторные количества изотопов Rb, Cs и Fr, выделенных из продуктов облучения тория протонами с энергией 667 Мэв, помещают в колонку и

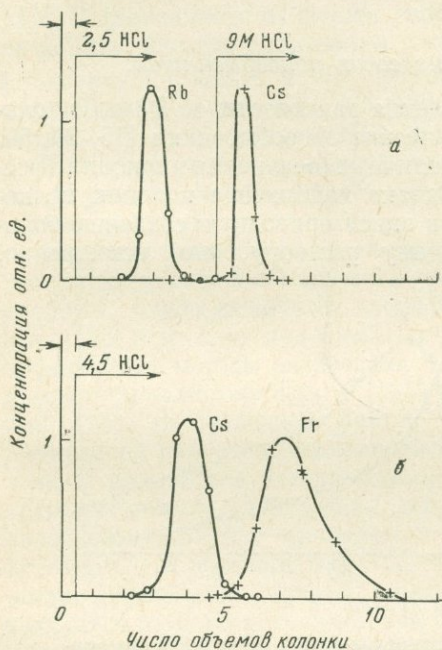


Рис. 120. Отделение цезия от рубидия (а) и франция (б) на катионите дуалит С-3 (400—325 меш) [99]

Размеры колонки $0,28 \text{ см}^2 \times 4 \text{ см}$. Элюент — растворы HCl различной концентрации. Скорость протекания раствора 1 см/мин. Температура 25 °C

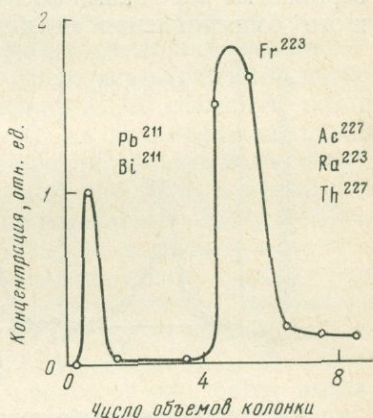


Рис. 121. Отделение Fr^{223} от Ac^{227} и продуктов его распада на катионите [99]

Размеры колонки $0,20 \text{ см}^2 \times 1 \text{ см}$. Элюент — 1 М HCl. Скорость протекания раствора 1 см/мин. Температура 25 °C

промывают ее 5,5 М раствором HCl (рис. 119). Время разделения около 30 мин. Использование 0,7 М HCl позволило разделить только рубидий и цезий; для этого потребовалось 4—5 час.

На катионитах КУ-2 и дауэкс-50, имеющих одинаковый состав, нельзя осуществить разделение франция, цезия и рубидия, зато применение для этой цели катионита дуалит С-3 (см. рис. 117), так же как и катионита КУ-1, весьма эффективно. На рис. 120 представлены хроматограммы разделения пар Rb — Cs и Cs — Fr на этом катионите [99].

Найдены условия хроматографического отделения Fr^{223} от Ac^{227} , Bi^{211} , Pb^{211} , Ra^{223} и Th^{227} [99]. Ac^{227} и продукты его распада сорбируются из 1 М HCl на катионите дауэкс-50×4 с зернением 400 меш в колонке размером $0,20 \text{ см}^2 \times 1 \text{ см}$. Первыми двумя свободными объемами колонки этого элюента удаляют Pb^{211} и Bi^{211} . Затем вымывают Fr^{223} (рис. 121). Ac^{227} , Ra^{223} и Th^{227} остаются на колонке. Th^{227} , Pb^{211} и Bi^{211} могут быть удалены также сорбцией их на анионитах из 7 М HNO_3 [40].

Разделение на неорганических ионообменниках

В последнее время для разделения радиоизотопов Rb и Cs большое применение нашли неорганические ионообменники [15, 20, 50, 70, 87, 99] и главным образом различные соединения циркония (фосфат, окись, молибдат и др.). Однако наполнение колонок мелкозернистыми порошками фосфата и окиси приводит к созданию большого сопротивления вымываемому раствору, что, естественно,

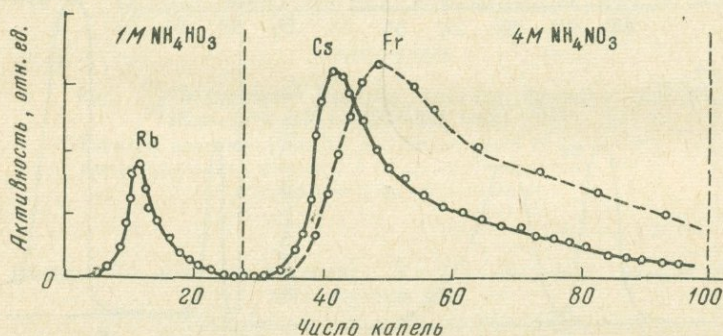


Рис. 122. Хроматографическое разделение Rb^{86} , Cs^{134} и Fr^{212} на молибдате циркония в H^+ -форме [29]

Размеры колонки $0,3 \text{ см}^2 \times 13 \text{ см}$. Размер сорбента частиц $0,2-0,5 \text{ мм}$. Элюент — растворы NH_4NO_3 различной концентрации, скорость протекания раствора $0,25 \text{ мл/мин}$. Температура $\sim 20^\circ \text{C}$

ограничивает скорость разделения. В работе [30] описано приготовление крупнозернистого молибдата циркония.

К 400 мл 1,2 М раствора ZrOCl_2 прибавляют при сильном перемешивании 200 мл 1,4 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и перемешивают энергично в течение 15 мин. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой в течение 3—4 час. и сушат при комнатной температуре в течение 100 час. Комочки размером 5—20 мм погружают в воду и отбирают частицы размером $0,2-0,5 \text{ мм}$, получившиеся при разрушении более крупных частиц, высушивают и загружают в колонку размером $0,3 \text{ см}^2 \times 13 \text{ см}$. Пропускают 1 М HCl через колонку для перевода сорбента в H^+ -форму, а затем промывают водой. В верхнюю часть колонки вводят $0,05-0,1 \text{ мл}$ раствора, содержащего хлориды Rb^{86} , Cs^{134} и Fr^{212} , и элюируют растворами NH_4NO_3 при увеличении концентрации от 0,1 М до насыщенных при комнатной температуре.

Из кривых рис. 122 следует, что 1 М раствор NH_4NO_3 вымывает только Rb^{86} , а 4 М раствор NH_4NO_3 — Cs^{134} . Время вымывания Rb^{86} составляет 5—6 мин., а 70% активности Cs^{134} вымывается за последующие 7—8 мин. Получены также фракции цезия (50 ÷ 60-е капли), обогащенные Fr^{212} ; отношение активностей Fr^{212} и Cs^{134} равно ~ 3 .

Найдены условия отделения щелочных металлов от щелочно-земельных и редкоземельных элементов на молибдате циркония [30]. В зависимости от формы сорбента (H^+ - или NH_4^+ -форма) можно менять порядок вымывания элементов. Так, при разделении на молибдате циркония в NH_4^+ -форме первыми вымываются Cs (Fr) с помощью 1 М раствора NH_4NO_3 , а затем щелочноземельные металлы — 1 М раствором HCl . В случае использования сорбента в H^+ -форме первыми вымываются щелочноземельные элементы 0,1 М раствором HCl , а затем с помощью 4 М раствора NH_4NO_3 — цезий (франций).

Изучены ионообменные свойства аммониевых солей различных гетерополикислот и обнаружена чрезвычайно высокая селективность сорбции ряда щелочных элементов гетерополимолибдатом аммония [123] и другими подобными соединениями. Это позволило найти эффективные методы разделения Rb и Cs на колонках, наполненных гетерополимолибдатом [123] и гетерополивольфраматом аммония [12]. В последней работе уделено внимание поискам наполнителей для осуществления быстрого разделения. Были использованы силикагель, стеклоткань, целлюлоза, корковая мелочь и тремолит-асбест. Наилучшие результаты получены с последним сорбентом. Колонку размером 5×30 мм заполняют суспензией асбеста в 1 М растворе NH_4NO_3 , пропускают 0,2 М раствор гетерополивольфрамовой кислоты, а затем 0,3 М раствор NH_4NO_3 . Образующаяся мелкокристаллическая соль прочно удерживается волокнами асбеста. На такой колонке выполнено разделение рубидия и цезия за 40—50 мин.; рубидий вымывается 1 М раствором NH_4NO_3 , цезий — 6 М раствором NH_4NO_3 . Франций не удалось отделить от цезия данным методом. По-видимому, значительно более эффективным окажется применение ионообменника, описанного недавно в работе [124]. Кристаллы свободной гетерополикислоты быстро смешивают с насыщенным раствором аммониевой соли. Получают частицы, представляющие собой стабильные агломераты микрокристаллов размером 1 мк. Ионный обмен катионов NH_4^+ кристаллической решетки на другие катионы протекает значительно быстрее, чем в сорбенте, приготовленном обычным способом. То же самое можно сказать и о кристаллическом осадке фосфата циркония, способ получения которого описан в работе [57]. Он, подобно ультрамарину [73], обладает свойством ионного сита. Сорбент получают кипячением геля фосфата циркония в конц. H_3PO_4 (вплоть до 12 М).

Для разделения щелочных элементов в качестве ионообменников используются ферроцианиды различных металлов, предложенные для этой цели Тананаевым [35]. Сорбция щелочных элементов ферроцианидами уменьшается в следующей последовательности: Cs (I) > Rb > K > Na [35—38]. Применение ферроцианидов для ионообменной хроматографии впервые исследовано Коуржимом с сотр. [87]. Использованы ферроцианиды различных элементов (Zn, Cu, Ni, Co, Fe (III), Pb, Cd, Bi и Ag). Наиболее подходящими материалами для колоночной хроматографии являются ферроцианиды меди и цинка. Механические свойства (стабильность по отношению к воде, 6 M растворам солей натрия и аммония и т. д.) данных сорбентов зависят от метода их приготовления. Найденны оптимальные условия (концентрация растворов, температура осаждения и высушивания, природа присутствующих анионов и инертного носителя) приготовления наиболее стабильных ионообменников.

167 мл 0,1 M раствора $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ медленно и осторожно прибавляют к 500 мл 0,1 M раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 час., охлаждают и фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок промывают дважды 0,3 M раствором NaNO_3 и затем водой; высушивают в течение 4 час. (максимальная температура после первого часа $\approx 110^\circ\text{C}$). Порошок смешивают с водой и путем седиментации отбирают частицы размером 0,1—0,5 мм, отфильтровывают, насыщают 4%-ным водным раствором поливинилового спирта и высушивают в течение 4 час. при 95°C . Около 0,3 г полученного порошка помещают в колонку слоями вместе со стеклянной ватой.

Полученный описанным выше способом ионообменник, кроме высокой стойкости к действию реагентов, обладает высокой селективностью по отношению к ионам щелочных элементов в отличие от применяемых в радиохимических исследованиях смесей, типа цемента, состоящих из ферроцианида никеля и силикатов. Последние адсорбируют также многие другие ионы.

Детально исследован ионный обмен катионов щелочных элементов на ферроцианиде цинка [88], вольфрамат-ферроцианиде натрия — $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{WO}_3]$ [89] и молибдат-ферроцианиде натрия — $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{MoO}_3]$ [77]. В работе [6] найдены условия разделения Cs^{137} и Fr^{212} на колонке, приготовленной из $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ по методу работы [87]. Найдено, что франций не вымывается 4—8 M раствором HNO_3 (рис. 123). Получен высокий фактор разделения цезия и франция; последний вымывается только 10 M раствором HNO_3 (второй пик цезия вызван ускоренным вымыванием при увеличении концентрации HNO_3).

Франций, так же как цезий и рубидий, избирательно сорбируются на ферроцианиде меди из 0,5—2 M растворов HCl , содержащих ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Sn}(\text{IV})$ и др. [5]. Сорбент готовят насыщением силикагеля ионами Cu^{2+} (0,04 M раствор CuSO_4) и последующей обработкой его свежеприготовленным раствором $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в этаноле.

Для отделения франция использованы также неорганические ионообменники, нанесенные на полоски хроматографической бумаги. В работе [45] на полосках бумаги размером 2×12 см, пропитанной окисью или вольфрамом циркония, методом нисходящей

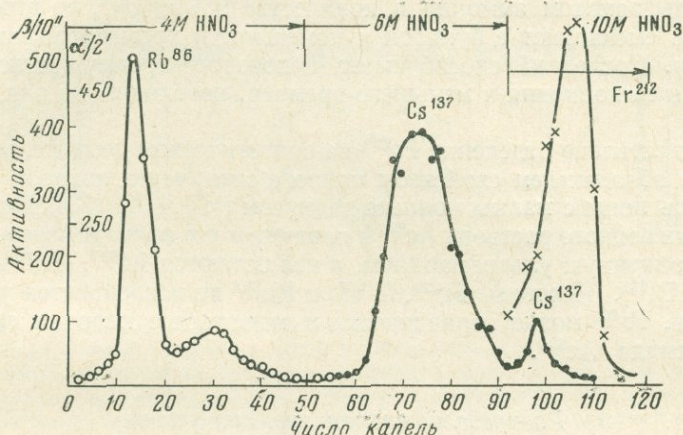


Рис. 123. Хроматографическое разделение Rb^{86} , Cs^{137} и Fr^{212} на ферроцианиде цинка [6]

Размеры колонки $80 \times 2,5$ мм. Размер частиц сорбента 0,3—0,5 мм. Элюент — растворы HNO_3 различной концентрации. Скорость протекания раствора 0,1 мл/мин. Температура $\sim 20^\circ C$

хроматографии при $60^\circ C$ проведены опыты по отделению Fr^{223} от Ra^{223} и Cs^{137} . В качестве элюентов использованы 0,1 M раствор NH_4Cl и 0,1 M раствор NH_4NO_3 . За 20 мин. хроматографирования получены величины R_f , приведенные в табл. 59. Они показывают, что цезий и франций вымываются совместно.

Таблица 59

Величины R_f ионов Fr^+ , Cs^+ , Ra^{2+} [45]

Ионообменник	Элюент	R_f		
		Fr^+	Cs^+	Ra^{2+}
Окись циркония	0,1 M NH_4NO_3	0	—	0,85
Вольфрамат циркония	0,1 M NH_4Cl	0,5	0,6	0

Найдены условия отделения Fr^{223} (Tl^{207}) от Ac^{223} и других продуктов распада на бумаге, пропитанной гетерополивольфрамом аммония [122]. Показано, что степень разделения увеличивается

с ростом концентрации HNO_3 в элюенте, а также при добавлении к исходному раствору ЭДТА. Для разделения использованы два способа приготовления ионообменника: в первом — полоску хроматографической бумаги размером 2×20 см пропитывают гетерополивольфраматом аммония в количестве $9,5 \text{ мг/см}^2$, во втором — эту соль смешивают с бумагой и помещают в хроматографическую колонку. Последний способ имеет некоторое преимущество из-за простоты выполнения и меньшего времени, необходимого для разделения.

Осуществлено отделение Fr^{223} на синтетическом цеолите, ультрамарине, обладающем свойством ионного сита, через которое проходят лишь ионы с малым ионным радиусом ($< 1,4 \text{ \AA}$) [73]. При пропускании водного раствора Ac^{227} и продуктов его распада через колонку, наполненную ультрамаринном, в ней остаются Ac^{227} , Th^{227} , Po^{215} , Pb^{211} и Bi^{211} . Изотопы Fr^{223} , Tl^{207} и Ra^{223} не поглощаются ультрамаринном. Fr^{223} может периодически вымываться с колонки вследствие распада Ac^{227} .

Распределительная хроматография

Наиболее часто для отделения Fr^{223} от Ac^{227} и продуктов его распада применяют методы распределительной хроматографии. Адлоф и Перей [44, 114] разработали быстрый метод отделения Fr^{223} от актиния и продуктов его распада путем распределительной хроматографии на бумаге. В основе его лежат различия в растворимости соединений актиния и продуктов распада в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

0,1 мл исследуемого раствора наносят на полоску хроматографической бумаги шириной 1 см и длиной 15 см на расстоянии 2,5 см от края. Погружают этот конец бумаги в 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образующийся фронт жидкости,двигающийся вниз по бумаге, избирательно увлекает за собой радиоэлементы в соответствии с их растворимостью в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Радиоактивные Ac, Th, Ra, Pb практически не сдвигаются с нулевого положения. Fr и Tl быстро двигаются вниз по бумаге. В атмосфере насыщенного водяного пара при 60°C за 15 мин. они продвигаются на 10—12 см ниже нулевой точки. Пик Fr^{223} расположен между 6 и 9 см. За ним следует Tl^{207} . При точном соблюдении оптимальных условий разделения и хороших навыков можно сократить время, необходимое для разделения, до 6 мин.

Описанный метод, однако, не позволяет полностью отделить франций от Tl^{207} ; кроме того, он не применим в присутствии больших количеств РЗЭ. В работе [64] предложен другой способ распределительной хроматографии. Раствор, содержащий актиний, помещают в верхнюю часть колонки длиной 8 см, наполненной смесью целлюлозы и ZrO_2 (10 : 1). Перед сорбцией к исследуемому раствору добавляют небольшое количество H_2O_2 для удерживания на колонке тория. Элюирование производят фенолом, разбавленным равным объемом 2 M HCl. Fr^{223} элюируется из колонки за несколько минут 2—5 мл раствора. Этот раствор также загрязнен следами Tl^{207} . Быстрое отделение Fr^{223} от Ac, находящегося в равновесии с про-

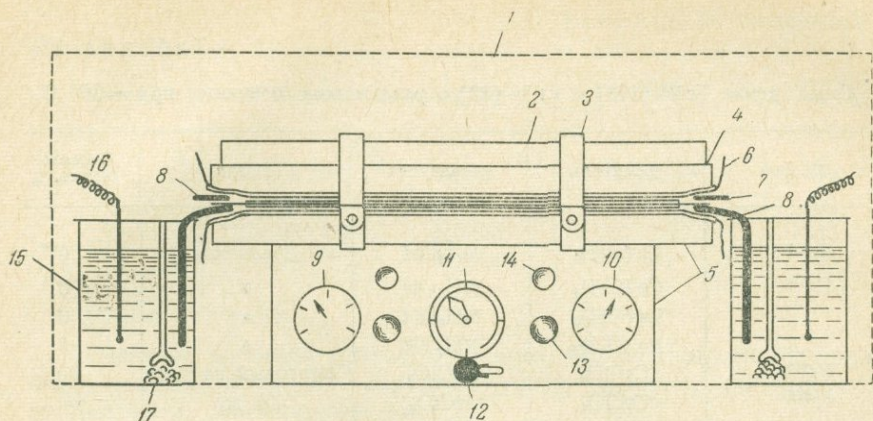
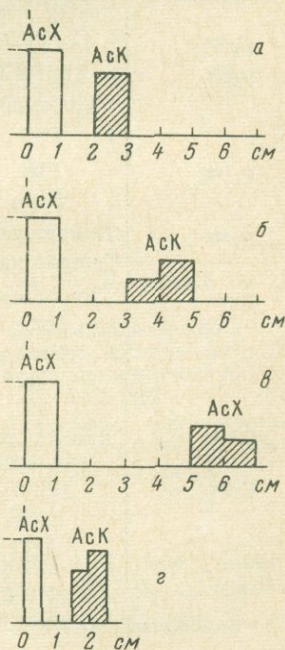


Рис. 124. Прибор для электрофореза [66]

1 — бокс; 2 — пневматический регулятор давления; 3 — держатели; 4 — верх охлаждающей плиты; 5 — дно охлаждающей плиты; 6 — изоляционная планка; 7 — полоска бумаги; 8 — панель для приборов; 9 — счетчик давления воздуха; 10 — счетчик потока воды; 11 — регулятор времени; 12 — ручка регулятора стопора плиты; 13 — клапан для снижения давления; 14 — неоновый индикатор света; 15 — сосуд с буферным раствором; 16 — платиновый электрод; 17 — втулка из ваты

дуктами распада, проведено методом электрофореза на бумаге [47]. Метод основан на способности Ac и многих продуктов его распада образовывать комплексные соединения с органическими аддендами. Используя данные работы [51], в которой изучено поведение Cs , Tl , Pb , Bi и других элементов при электрофорезе из различных сред, были проведены опыты с раствором актинового источника. Использовался прибор, описанный в работе [66] (рис. 124). При падении напряжения 80 в/см на полоске бумаги длиной 44 см выделен радиохимический чистый Fr^{223} за 1—2 мин. с применением в качестве электролитов $0,05 \text{ M}$ раствор нитрилтриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот (рис. 125). Значительно менее эффективное разделение получено в растворах лимонной и щавелевой кислот.

Рис. 125. Отделение Fr^{223} от Ac^{227} и продуктов его распада методом электрофореза на бумаге [47] Градиент напряжения 80 в/см . Средства: $0,05 \text{ M}$ раствор нитрилтриуксусной кислоты (а, б, в) и $0,05 \text{ M}$ раствор ЭДТА (г). Время разделения: а — 1 мин.; б — 2 мин.; в — 3 мин.; г — 1 мин.



Соосаждение Fr^{223} [108] и Fr^{212} [22] с различными осадками при $\sim 20^\circ \text{C}$

Изотоп	Носитель	Осадитель	Среда	Соосаждение, %
Fr^{223}	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	NH_4OH	Щелочная	0*
Fr^{212}	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	NH_4OH	»	0*
	$\text{La}(\text{OH})_3$	NH_4OH	»	0
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	NH_4OH	»	0
Fr^{223}	CsClO_4	NaClO_4	Спиртовый раствор	60
Fr^{212}	CsClO_4	HClO_4	То же	60
	CsClO_4	HClO_4	Этилацетатный раствор	60
	KClO_4	HClO_4	Спиртовый раствор	60
Fr^{223}	BaCrO_4	K_2CrO_4	То же	0
	BaCO_3	Na_2CO_3	Нейтральная	0
Fr^{212}	BaCO_3	Na_2CO_3	»	0
Fr^{223}	$\text{Cs}[\text{BiCl}_6]$	Cs^+	»	100
Fr^{212}	$\text{Cs}[\text{BiCl}_6]$	Cs^+	»	90
Fr^{223}	$\text{Cs}[\text{SbCl}_6]$	Cs^+	»	90
	$\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$	Cs^+	»	100
	$\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$	Cs^+	»	100
Fr^{212}	$\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$	H_2PtCl_6	»	100
Fr^{223}	$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$	Cs^+	»	100
	$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Cs^+	»	90
	PbS	H_2S (газ)	»	0
Fr^{212}	PbS	H_2S (газ)	»	0
	Bi_2S_3	H_2S (газ)	»	0
Fr^{223}	Пикрат цезия	Cs^+	Нейтральная	50
	Тартрат калия	Винная кислота		0
Fr^{212}	Пикрат цезия	Cs^+		50
	MnO_2	KMnO_4	»	0
	MnO_2	KMnO_4	»	0*
	Te	SnCl_2	Кислая	0
	Te	H_2SnO_3	Щелочная	0
Fr^{223}	Дипикриламид цезия	Cs^+	Слабокислая	50
Fr^{212}	HSiW	HSiW	Конц. HCl	100
	HPW	HPW	То же	100
	AgCl	HCl	Кислая	0

* Соосаждение при 100°C .

Изотоп	Носитель	Осадитель	Среда	Соосаждение, %
Fr ²¹²	CsSiW **	HSiW	Конц. HCl	50
	CsPW **	HPW	То же	50
	CsSiMo **	HSiMo	»	40
	CsPMo **	HPMo	»	45

* Данные работы [90].

Отделение франция (цезия) от золота, облученного многозарядными ионами, проводят сорбцией его на колонке, заполненной силикагелем, насыщенным трибутилфосфатом [6]. Франций (цезий) вымывают 1 М раствором HCl.

Отделение франция соосаждением с неорганическими и органическими реагентами

Детально изучено соосаждение ионов Fr⁺ с различными осадками. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 60. Франций не осаждается с гидроокисями и сульфидами различных металлов, с карбонатом и хроматом бария, двуокисью марганца, теллуридом и хлоридом серебра. Наиболее полное соосаждение франция наблюдается с осадками хлороплатинов цезия и рубидия, хлорвисмутата (V), хлоростанната (IV) и хлороантимоната (V) цезия. Соосаждение франция не зависит от растворимости соединения макрокомпонента. Например, данные табл. 60 свидетельствуют об одинаковой степени соосаждения Fr²²³ с Rb₂(PtCl₆) и Cs₂(PtCl₆), хотя растворимости их различаются в 3 раза. Одинаковое соосаждение наблюдается и с осадками KClO₄ и CsClO₄, растворимости которых в этаноле различаются в 10 раз. В слу-

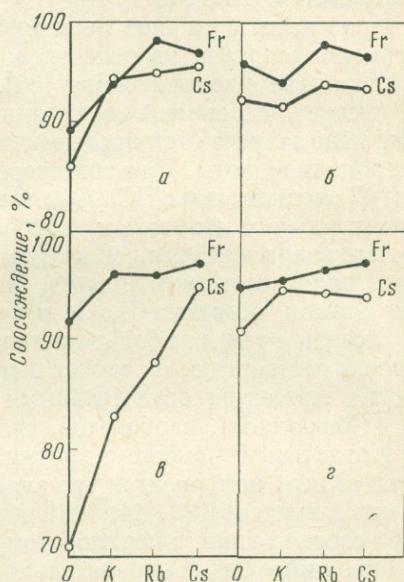


Рис. 126. Соосаждение франция и цезия с различными дигетерополиаксидами в присутствии носителей из 10 М HCl [86]

Молярное соотношение дигетерополиаксида : Me = 1 : 1. а — HSiMo; б — HSiW; в — HPMo; г — HPW

чае соосаждения с $Cs_2(PtCl_6)$ не оказывает влияния порядок добавления носителя и осадителя. Это указывает на изоморфный характер соосаждения франция с этими осадками. Одним из интересных фактов является полное соосаждение франция со свободными дигетерополикидлотами — кремневольфрамовой (HSiW) и фосфорновольфрамовой (HPW)* — из концентрированных растворов HCl. Однако при осаждении солей цезия с различными дигетерополикидлотами (HSiW, HPW, HSiMo и HPMo) из конц. HCl степень соосаждения Fg^{+} снижается в 2 раза [90]. В этом случае молярное отношение гетерополикидлота : $Cs^{+} = 0,12 \div 1$. При увеличении этого соотношения соосаждение франция значительно увеличивается (рис. 126) [86]. При соотношении гетерополикидлота : $Cs^{+} = 1 : 1$ оно выше 90%. Замена ионов Cs^{+} на ионы Rb^{+} и K^{+} мало влияет на соосаждение франция, за исключением соосаждения с HPMo.

Проведено детальное исследование соосаждения франция с гетерополикидлотами из растворов различных кислот в зависимости от их состава и концентрации [86]. Из данных, приведенных в табл. 61, следует, что степень соосаждения франция с дигетерополикидлотами мало зависит от природы минеральной кислоты и растворимости гетерополикидлота. Для тригетерополикидлотов степень соосаждения в HNO_3 меньше, чем в HCl. Она зависит также от природы лигандов и центрального атома; так, наиболее полно франций соосаждается с гетерополикидлотами, у которых лиганды W и Mo сочетаются с центральным атомом P и As, наименее полно — когда центральным атомом являются B, Ge и Se.

В связи с тем, что большинство химических соединений франция хорошо растворимо, он может быть сравнительно легко отделен от многих элементов осадительными реакциями. Осаждение сульфидов, гидроокисей, карбонатов, сульфатов и других осадков позволяет отделить Fg вместе с другими щелочными металлами практически от всех компонентов урановых руд и продуктов облучения тяжелых элементов [22, 44, 108]. Из фильтрата франций часто выделяют соосаждением с перхлоратом цезия [22, 108].

Франций и цезий избирательно соосаждаются с HSiW или HPW из конц. HCl, содержащей продукты облучения тория быстрыми протонами [22, 108]. Методы осаждения применяются и для отделения актиния и продуктов его распада от франция. Так, с помощью Na_2CO_3 осаждают Ac, PЗЭ, Ra^{223} , Th^{227} , Pb^{211} и Bi^{211} [44, 105, 108], Fg^{223} и Tl^{207} остаются в растворе. Tl^{207} отделяют затем путем соосаждения с хроматом бария или лантана. Отделение Ac^{227} от продуктов распада и PЗЭ осуществляют осаждением $Se(OH)_4$ с эквивалентным количеством NH_4OH в окислительной среде, затем осаж-

* В скобках даны сокращенные обозначения гетерополикидлотов, например, HSiW соответствует $H_8[Si_2(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$, HPW — $H_8[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ и т. д. В дальнейшем изложении будут употребляться сокращенные обозначения.

Соосаждение франция с гетерополикислотами [86]

Гетерополи- кислота	Количество гетерополи- кислоты, мг/мл	Минеральная кислота	Концентра- ция кислоты, М	Степень осаждения, %	
				гетерополи- кислоты	Fr†
HSiW	5,0	HCl	12,3	0	0
	11,2	HCl	12,3	20	98,3
	20,8	HCl	12,3	65	98,6
	49,9	HCl	12,3	86	93,7
	50	HNO ₃	11,8	0	0
	50	HNO ₃	14,5	0	0
	50	HNO ₃	20,2	71	87
HPW	5,3	HCl	12,3	94	96,3
	19,7	HCl	12,3	98	97,9
	49,8	HCl	12,3	99	98,2
	50	HNO ₃	11,8	95	96,1
	50	HNO ₃	20,2	96	93,0
HSiMo	35,0	HCl	12,3	80	91,8
	50,0	HCl	12,3	96	96,9
	50	HNO ₃	11,8	10	81
	50	HNO ₃	14,5	57	83
	50	HNO ₃	20,2	82	86
HPMo	32,0	HCl	12,3	77	92
	50,0	HCl	12,3	30	98,4
	50,0	HNO ₃	11,8	4,0	91,4
	50,0	HNO ₃	14,5	44	92,1
	50,0	HNO ₃	20,2	78	93,9
HPMoW	50,0	HCl	12,0	92,0	97,3
	50,0	HNO ₃	12,0	20	86
HPWV	50	HCl	12,0	15,0	82
	50	HNO ₃	12,0	0	0
HPMoV	50	HCl	12,0	65,0	87,0
	50	HNO ₃	12,0	70,0	46,0
HSiWV	50	HCl	12,0	0	0
	50	HNO ₃	12,0	0	0
HSiMoV	50	HCl	12,0	82,0	85,0
	50	HNO ₃	12,0	82,0	32,0
HAsMoW	50	HCl	12,0	—	91,5
	50	HNO ₃	12,0	0	0

Таблица 61 (окончание)

Гетерополи- кислота	Количество гетерополи- кислоты, мг/мл	Минеральная кислота	Концентра- ция кислоты, М	Степень осаждения, %	
				гетерополи- кислоты	Fr+
HAsMoV	50	HCl	12,0	—	82,0
	50	HNO ₃	12,0	82,0	57,0
HAsWV	50	HCl	12,0	—	97,0
	50	HNO ₃	12,0	0	0
HBWV	50	HCl	12,0	—	77,0
	50	HNO ₃	12,0	15,0	39,0
HGeWV	50	HCl	12,0	—	68,0
	50	HNO ₃	12,0	0	0
HSeWV	50	HCl	12,0	—	84
	50	HNO ₃	12,0	93	5,6
HPMoWV	50	HCl	12,0	78,0	92,0
	50	HNO ₃	12,0	50,0	74,0

дают $\text{As}(\text{OH})_3$ при помощи NH_4OH , не содержащего карбонатов [44]. Fr^{223} избирательно соосаждается со свободной HSiW [79]. As^{227} и все другие продукты его распада остаются в растворе.

В большинстве случаев растворимости солей калия и рубидия значительно отличаются друг от друга [17]. Различие в растворимости солей рубидия и цезия существенно меньше; только у смешанных ферроцианидов и солей гетерополикислот наблюдаются некоторые отличия. Следует ожидать, что соответствующие различия в растворимости солей цезия и франция будут еще меньше. Наблюдаемые закономерности в растворимостях солей, естественно, не могут не сказаться на степени разделения щелочных элементов. Действительно, сравнительно легко можно отделить K от Rb и Cs , например при помощи хлороплатината, иодата висмута, гетерополикислот и т. д. Разделение Rb и Cs осуществить гораздо труднее. Например, с помощью ферроцианида стронция удалось достигнуть только некоторого разделения этих элементов [35]. Обнаружено, что степень осаждения Rb с HPWV в 8,5 М HNO_3 в 38,3 раза меньше, чем Cs [11]. Однако данные опытов по их разделению показывают значительное соосаждение Rb с солями цезия при самых различных соотношениях этих элементов; степень соосаждения Rb с CsPWV достигает 67,7% при молярных отношениях $\text{Rb}:\text{Cs} = 0,68$ и $\text{Cs}:\text{Rb}:\text{HPWV} = 1:1:1,12$. До сих пор удалось разделить только индикаторные количества Rb и Cs . Так, Хайд [79] показал, что коэффициент разделения Rb^{86} и Cs^{136} при осаждении свободной HSiW в конц. HCl , насыщенной газообразным HCl , достигает 300.

Значительно менее эффективно применение HPVV; в этом случае для достижения отделения Rb от Cs необходимо переосадить осадок [11]. Все попытки найти различия в степени соосаждения Cs и Fr не увенчались успехом [11, 86].

Отделение франция возгонкой

При изучении свойств Fr²²¹ и других членов ряда U²³³ было замечено, что хлорид франция улетучивался с платиновой подложки при нагревании ее до темно-красного каления [68]. Это явление было использовано Хайдом [79] для приготовления источников Fr²²³ путем сбора его на холодном платиновом диске, находящемся на расстоянии нескольких миллиметров от нагретого диска. Систематическое исследование летучести хлорида франция было выполнено Адловым [44], Лаврухиной и Родиныным [24, 90].

В опытах работы [44] раствор франция упаривали досуха, растворяли в

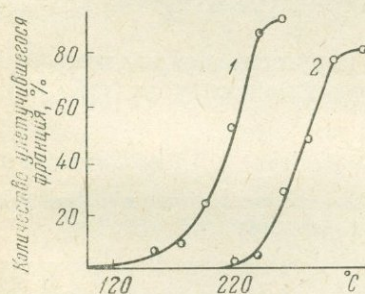


Рис. 127. Улетучивание хлорида франция с платиновой нити, нагреваемой электрическим током [44]

1 — в вакууме; 2 — на воздухе

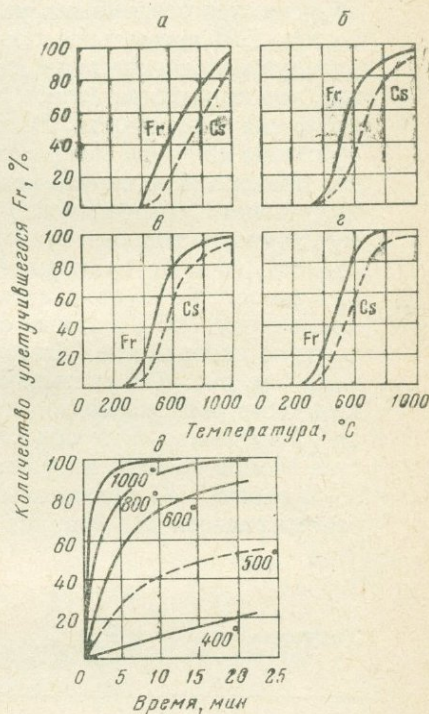


Рис. 128. Летучесть хлоридов франция и цезия в зависимости от температуры и времени и изотермы летучести FrCl (д) с платиновой поверхности [90]

Время нагревания: а — 4 мин.; б — 8 мин.; в — 15 мин.; г — 20 мин.

капле конц. HCl и выпаривали на платиновой проволоке, через которую проходил электрический ток определенной мощности. Полученные результаты представлены на рис. 127. Франций начинает улетучиваться на воздухе при 225 ± 50 °C, а в вакууме —

при 110 ± 15 °С. При более высоких температурах FrCl улетучивается очень быстро (в течение 1 мин.) и количественно.

В работе [24, 90] нейтральный раствор FrCl выпаривали на платиновом диске диаметром 15 мм и последний нагревали при определенной температуре в интервале от 200 до 1000 °С в течение $4 \div \div 20$ мин. Аналогичные эксперименты были проведены с $2 \cdot 10^{-8}$ г CsCl. Полное улетучивание FrCl достигается только при 800 °С за время ≥ 10 мин. (рис. 128). Начальная температура испарения FrCl зависит от времени нагревания: при 4 мин. она равна 400 °С, при 20 мин.— 250 °С. Наблюдаемые различия в данных работ [20, 44, 90] объясняются различными условиями проведения экспериментов. Известно [20] аномальное поведение ультрамалых количеств радиоэлементов при испарении с твердых поверхностей, обусловленное тем, что количества атомов в этом случае недостаточно для полного покрытия поверхности. Вследствие этого при испарении будут нарушаться связи не между сходными атомами или молекулами, как это происходит в случае испарения макроколичеств вещества, а между атомами радиоэлементов и атомами вещества подложки. Поэтому летучесть радиоэлементов зависит не только от их химических свойств, но и от природы твердой поверхности, состава окружающей атмосферы (об этом, в частности, свидетельствует различный ход кривых рис. 127), а также от способа осаждения радиоэлемента на твердую поверхность. Изотермы летучести FrCl с поверхности платины (см. рис. 128) указывают на то, что скорость испарения малых количеств радиоэлементов при постоянной температуре уменьшается со временем. Это объясняется быстрым уменьшением количества атомов по мере их улетучивания.

В работе [14] рассчитаны величины упругости пара над твердыми солями галогенидов франция при различных температурах (табл. 62).

Таблица 62

Упругость пара ($-\lg P_{\text{мм рт. ст.}}$) над твердыми солями галогенидов франция при различных температурах [14]

Соединение	Температура, °К							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
FrF	25,55	15,02	10,52	7,54	5,42	3,85	2,63	1,68
FrCl	23,90	16,04	11,36	8,25	6,05	4,42	3,15	2,13
FrBr	25,33	17,13	12,25	8,99	6,71	5,00	3,67	2,68
FrJ	23,14	15,48	10,91	7,88	5,73	4,14	2,85	1,92

Наибольшей летучестью обладает фторид франция, а затем следует иодид.

Рассмотрение кривых летучести хлоридов франция и цезия (рис. 128, а) показывает, что разделить эти элементы путем возгонки хлоридов не представляется возможным. Теоретические расчеты [14] показывают, что различия в летучести у галогенидов франция и цезия максимальны для иодидов и минимальны для фторидов и бромидов (табл. 63). По-видимому, разделение иодидов франция и цезия должно быть более эффективным, чем хлоридов, особенно в области высоких температур ($> 700^\circ\text{C}$), где различия максимальны. Однако выводы, сделанные на основании использования термодинамических констант, относящихся к макроконцентрациям веществ, нельзя безоговорочно переносить на микроколичества, тем более к явлениям летучести.

Таблица 63

Разности упругости пара ($-\Delta \lg P_{\text{мм рт. ст.}}$) галогенидов цезия и франция [14]

Галогениды	Температура, $^\circ\text{C}$							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
Фториды	2,55	1,90	1,51	1,24	1,06	0,93	0,82	0,75
Хлориды	4,37	3,22	3,52	2,05	1,72	1,47	1,28	1,13
Бромиды	2,45	1,89	1,55	1,34	1,16	1,06	0,97	0,86
Иодиды	5,26	3,97	3,19	2,67	2,30	2,02	1,86	1,63

Возгонка хлорида франция позволяет отделить Fr^{223} от Ac^{227} , Ra^{223} и Tl^{207} , которые при $< 300^\circ\text{C}$ остаются на проволоке. Pb^{211} и частично Tl^{207} улетучиваются вместе с францием [44].

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ФРАНЦИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выделение франция из продуктов распада Ac^{227}

1-й способ [105, 108]. К водному раствору хлорида актиния добавляют небольшой избыток карбоната натрия и кипятят, осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют HCl и кипятят для разрушения карбонат-ионов. Добавляют несколько миллиграммов хлоридов лантана и бария, K_2CrO_4 и NH_4OH . Осадок хроматов отфильтровывают. Фильтрат, содержащий радиохимически чистый Fr^{223} , концентрируют упариванием.

2-й способ [44]. К водному раствору соли актиния добавляют Ce(IV) в качестве носителя, осаждают Ce(OH)_4 аммиаком, поддерживая окислительную среду в растворе и не добавляя избытка NH_4OH . Осадок отфильтровывают и повторяют эти операции 1—2 раза. Добавляют к фильтрату несколько миллиграммов BaCl_2 и NH_4OH , не содержащий CO_2 . Осадок гидроокиси актиния отфильтровывают и

переосаждают 6 раз. Растворяют осадок и раствор оставляют стоять около 2 час. до достижения равновесия. Осаждают $\text{As}(\text{OH})_3$ аммиаком или карбонатом аммония. Из фильтрата, содержащего AsK (Fr^{223}) и следы AsX (Ra^{223}) и AsC'' (Tl^{207}), осаждают карбонат бария для удаления AsX или хромат бария для удаления AsX , или хромат бария для удаления AsX и AsC'' , как описано в 1-м способе.

3-й способ [44]. К водному раствору соли актиния добавляют карбонат аммония, осадок отфильтровывают. К фильтрату добавляют носители — Pb , Ba и La и осаждают карбонаты. Осадок отфильтровывают и в фильтрате повторяют последнюю операцию 1—2 раза. Упаривают фильтрат до небольшого объема, наносят его пипеткой в положение «ноль» на полоску хроматографической бумаги и производят операции, описанные на стр. 284. После окончания хроматографирования отрезают полоску бумаги, на которой сконцентрирована основная часть активности франция (а также и Tl^{207}). Положение пика франция обычно определяют или предварительными опытами, или по активности Cs^{137} , добавленного в исследуемый источник As^{227} .

Для отделения от Tl^{207} используют два способа. Первый заключается в выстании препарата Fr^{223} до полного распада Tl^{207} (в течение 1 часа); однако за это время активность Fr^{223} значительно уменьшится (в 8 раз). Второй путь, более удобный и быстрый, заключается в проведении дополнительных осадительных операций перед хроматографированием. Из раствора осаждают еще раз карбонаты свинца, бария и лантана. Кипятят фильтрат, доводят рН до 2—3 разбавленной CH_3COOH и добавляют несколько миллиграммов PbCl_2 . Осаждают PbS сероводородом, фильтруют, концентрируют фильтрат до небольшого объема и переносят на хроматографическую бумагу.

4-й способ [44]. Метод основан на способности As^{227} и всех продуктов его распада, за исключением Fr^{223} , при определенных значениях рН экстрагироваться растворами ТТА в органических растворителях (см. схему на стр. 295).

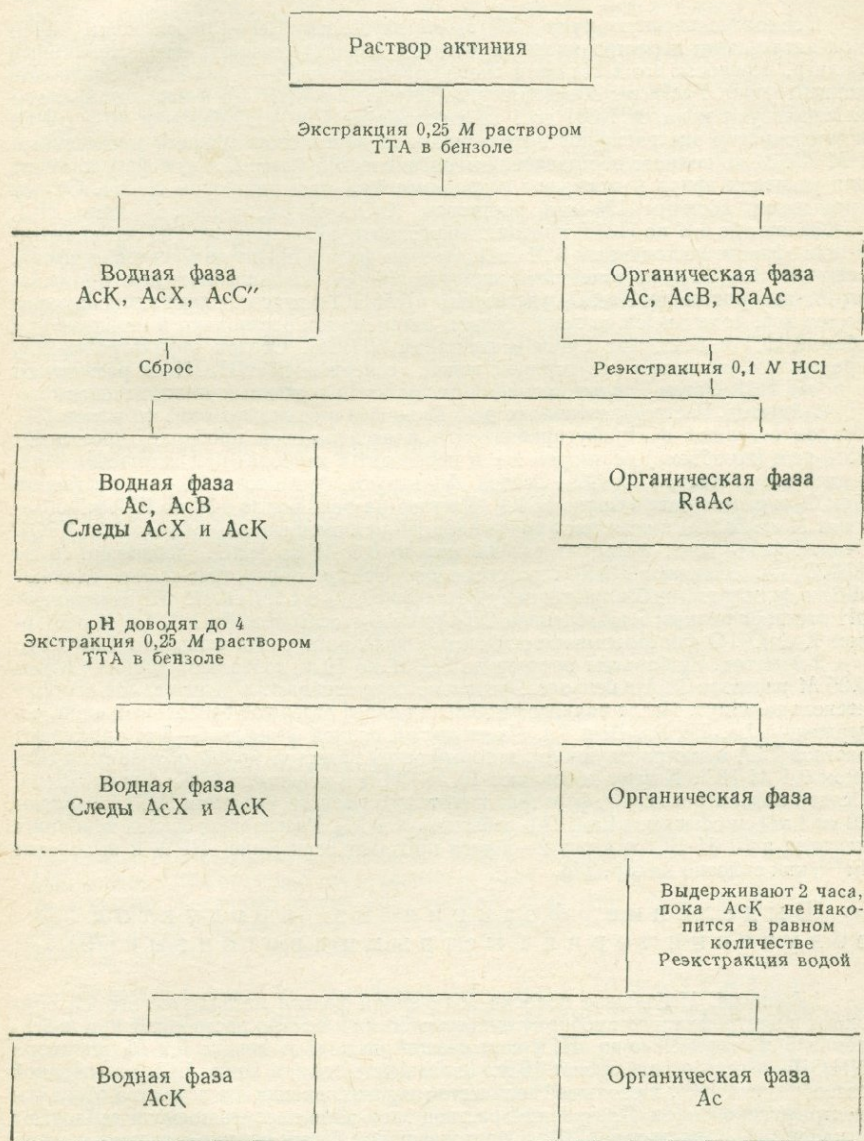
5-й способ [79]. Образец As^{227} растворяют в конц. HCl , добавляют несколько капель 0,4 М раствора HSiW . Осадок обрабатывают по методу, описанному на стр. 288. Этот способ отделения Fr^{223} от As^{227} и продуктов его распада является наиболее эффективным и быстрым. Выход франция составляет $100 \pm 5\%$. Радиохимическая чистота доказана отсутствием α -активности в выделенном препарате франция.

Однако в работе [44] рассматриваются некоторые трудности применения данного способа к актиниевым источникам, содержащим большое количество РЗЭ, которые, по-видимому, частично осаждаются с HSiW , а смешанный осадок загрязняется Ra^{223} . В ряде случаев эти загрязнения удается удалить путем переосаждения HSiW . Всех этих недостатков лишен новый метод, основанный на сочетании приемов соосаждения франция с HSiW и последующей экстракции раствором БАМФ в циклогексане [46]. Выделенный осадок HSiW растворяют в 1 М растворе NaOH , добавляют ЭДТА и экстрагируют франций 3 мл 1 М раствора БАМФ в циклогексане. Этот метод является одним из самых эффективных.

Выделение франция из урановой смольной руды [19]

Объектом исследования являлась руда, содержащая 20% U_2O_3 , 49% Fe_2O_3 , 4% Al_2O_3 , 22% SiO_2 , 1% CuO , 4% CaO , $>0,1\%$ Th и РЗЭ. Выделение актиния из урановых руд представляет значительные трудности, которые обусловлены малым количеством As^{227} ($4 \cdot 10^{-8}$ г/кг) и возможным содержанием некоторой его части в труд-

СХЕМА
РАЗДЕЛЕНИЯ As^{227} И ПРОДУКТОВ ЕГО РАСПАДА ЭКСТРАКЦИОННЫМ
МЕТОДОМ [40]



норастворимом осадке. Анализ показал, что этот осадок составлял 17% веса руды. Он состоял из двух фракций: крупнозернистой, не одержащей активности, и тонкодисперсной, содержащей около 40% всей активности руды.

Тонкоизмельченную руду (200 г) обрабатывают 100—150 мл конц. HNO_3 при нагревании; нерастворившийся остаток отфильтровывают через стеклянный фильтр, переносят его в стакан и снова обрабатывают 4—5 раз HNO_3 различной концентрации. Растворы объединяют, добавляют 2 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и избыток кислоты нейтрализуют конц. NH_4OH до 1 М раствора по HNO_3 , добавляют 10 г LiNO_3 и многократно экстрагируют нитрат уранила диэтиловым эфиром, насыщенным 1 М HNO_3 , до полного обесцвечивания органической фазы. Водную фазу кипятят для удаления эфира и осаждают гидроокиси 40%-ным раствором NaOH . Осадок промывают горячим 1%-ным раствором NaOH и растворяют в конц. HCl , разбавляют до 6М по HCl и проводят многократную экстракцию $\text{H}_2[\text{FeCl}_6]$ диэтиловым эфиром, насыщенным 6 М HCl . Водную фазу кипятят для удаления эфира, осаждают $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ насыщенным раствором Na_2CO_3 , осадок фильтруют, промывают 1%-ным раствором Na_2CO_3 , растворяют в 6 М HCl и пересаждают несколько раз до тех пор, пока осадок не станет белым. Затем осадок растворяют в минимальном объеме HCl и осаждают $\text{La}(\text{OH})_3$ избытком NH_4OH . Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой, содержащей NH_4OH , и растворяют в конц. HCl . Затем анализ проводят одним из приведенных ниже методов.

1-й метод. Раствор разбавляют до 5 М по HCl и осаждают LaF_3 избытком HF . Осадок отделяют центрифугированием в плексигласовой пробирке, промывают 25%-ным (по объему) раствором HF и переводят в карбонат при кипячении с насыщенным раствором Na_2CO_3 . Осадок фильтруют, промывают 1%-ным раствором Na_2CO_3 и растворяют в конц. HNO_3 . Раствор разбавляют до 5 М по HNO_3 , добавляют 10 мг ZrOCl_2 и осаждают иодат циркония с помощью 0,35 М раствора KIO_3 . Осадок фильтруют; фильтр разбавляют до 0,3 М по HNO_3 , добавляют 10 мг $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и осаждают Bi_2S_3 сероводородом. Осадок отфильтровывают, удаляют H_2S из фильтрата, добавляют к нему 20 мг $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и CH_3COOH . Устанавливают рН раствора равным 5 добавлением $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и осаждают BaCrO_4 1,5 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Отфильтровывают осадок и в фильтрате снова осаждают $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$.

2-й метод. Разбавляют раствор до 0,1 М по HCl , добавляют двойной объем 0,25 М раствора ТГА в бензоле. Энергично перемешивают в делительной воронке несколько минут. После полного разделения слоев отделяют бензольный слой, содержащий La, Th, Po, Bi и Pa. Изменяют рН водной фазы до 5—5,5, приливают раствор ТГА и экстрагируют Ac, который затем реэкстрагируют половинным объемом 0,1 М HCl . К нему добавляют 10 мг PbCl_2 и осаждают PbS сероводородом. Осадок отфильтровывают, фильтр кипятят до полного удаления H_2S , добавляют 10 мг LaCl_3 и осаждают $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ избытком Na_2CO_3 . Растворяют осадок карбоната лантана в 12 М HCl и через 2—5 часа проводят осаждение HPW и выделение Fr^{223} , как описано на стр. 288.

Выделение франция из продуктов облучения тория быстрыми протонами [79]

1-й способ. Небольшие полоски облученной фольги металлического Th опускают в центрифужную пробирку емкостью 50 мл и быстро растворяют при добавлении 5 мл горячей конц. HCl , содержащей несколько капель 0,2 М раствора NH_4SiF_6 . Раствор разбавляют 15 мл охлажденной льдом конц. HCl , насыщенной газообразным HCl . Небольшое количество нерастворившегося вещества отделяют центрифугированием. Прозрачный раствор энергично перемешивают и добавляют 3 капли 0,4 М раствора HSiW . Образовавшийся белый осадок отделяют центрифугированием, дважды промывают 15 мл конц. HCl , насыщенной газообразным HCl , и после центрифугирования и декантации оставшиеся капли промывного

раствора тщательно удаляют пипеткой. Осадок растворяют в 1,0 мл дважды перегнанной воды с таким расчетом, чтобы концентрация HSiW в этом растворе была менее 0,5 М. Если имеется сомнение в полноте удаления нерастворимого в HCl осадка, то проводят осаждение Th(OH)₄, для чего к раствору добавляют 1 мг Th и 100—200 мг Са(ОН)₂. После центрифугирования прозрачный декантат переносят в чистую центрифужную пробирку емкостью 15 мл и снова осаждают HSiW, как описано выше. Осадок HSiW растворяют в воде и переносят пипеткой в верхнюю часть хроматографической колонки размером 10 × 4 мм, наполненной смолкой дауэкс-50 в NH₄⁺-форме с зернением 250—500 меш. Скорость пропускания раствора — около 0,5 мл/мин. Колонку промывают 1—2 мл дважды перегнанной воды с той же скоростью. Ненонизированная HSiW проходит через колонку, на катионите сорбируется Fr⁺(Cs⁺). Затем колонку помещают во вторую пробирку емкостью 15 мл, присоединенную к вакууму. Франций (цезий) быстро десорбируют 0,5 мл конц. HCl за 2—3 мин.

Метод позволяет отделить франций вместе с цезием за 30 мин. Выход франция более 96%.

При выделении Fr²²¹ (T_{1/2} = 4,8 мин.) требовалось значительно сократить время его выделения. С этой целью стадия ионного обмена заменялась следующей операцией. Осадок HSiW растворяют в 0,5 мл воды и перемешивают с 1 или 2 мл диэтилового эфира. В получающейся трехфазной системе нижний слой представляет жидкое соединение HSiW с эфиром, верхняя фаза — эфир, а промежуточная — водный раствор франция.

2-й способ. К раствору, полученному после растворения облученного тория описанным выше способом, добавляют 15 мл ледяной 6 М HCl, содержащей 4 капли раствора CsCl (10 мг Cs/мл), и объем доводят до 20 мл. Центрифужную пробирку помещают в ледяную баню, содержимое ее перемешивают в течение 1—2 мин. В это время добавляют 1 мл 0,125 М раствора HSiW. Осадок CsSiW отделяют центрифугированием, промывают дважды 5 мл холодным 6 М раствором HCl и растворяют в 6 М растворе NaOH. Осторожно добавляют 5 мл 60%-ной HClO₄; раствор упаривают, вращая пробирку над горелкой до выделения обильных белых паров. После охлаждения раствор разбавляют до 10 мл и отделяют осадок кремневой и вольфрамовой кислот центрифугированием. Фильтрат снова упаривают, как описано выше. Затем его охлаждают и добавляют 15 мл абсолютного этанола. Раствор перемешивают 1 мин. и CsClO₄ отделяют центрифугированием. Осадок дважды промывают 5 мл ледяного абсолютного этанола. Осадок содержит Fr и радиоактивные Cs и Rb, образующиеся при делении ядер Th быстрыми протонами. Выход франция ~80%. Эта методика менее предпочтительна, чем первая.

3-й способ [22]. Облученную ториевую мишень помещают в плексигласовую центрифужную пробирку и растворяют в конц. HCl. Добавляют 2—3 капли конц. HF, осадок ThF₄ отделяют центрифугированием. Затем проводят осаждение HPW (или HSiW) описанным на стр. 288 способом. Отделение Fr(Cs) от гетерополиоксидов проводят на колонке катионита размером (10 ÷ 25) × 4 мм. Время выделения Fr составляет 25 ÷ 35 мин.

Выделение франция из продуктов облучения урана быстрыми протонами [22]

Облученную мишень металлического урана или закиси-оксида урана растворяют в минимальном объеме HNO₃, содержащей несколько капель H₂O₂. Добавляют 20—30 мг CsCl, раствор разбавляют до 0,3 М по HNO₃ и вводят 10 мг Bi(NO₃)₃. Осаждают Bi₂S₃ сероводородом, осадок отфильтровывают через шоттовский фильтр № 3. Фильтрат кипятят 3 мин. для удаления H₂S и затем осаждают уран аммиаком. Осадок быстро отфильтровывают, к фильтрату добавляют 10 мг FeCl₃ и несколько капель конц. NH₄OH. Осадок Fe(OH)₃ быстро отфильтровывают,

фильтрат упаривают досуха в чашке из термостойкого стекла с большой поверхностью. Сухой остаток растворяют в воде, раствор переносят в центрифужную пробирку и при охлаждении добавляют HClO_4 и 4-кратный объем этанола. Осадок CsClO_4 отделяют центрифугированием, дважды промывают смесью этанола и воды (6 : 1), содержащей несколько капель HClO_4 . Осадок растворяют в небольшом количестве воды и переосаждают. Продолжительность метода 30—40 мин. Выделенный осадок CsClO_4 содержит франций и рубидий.

Выделение франция из продуктов облучения золота ионами Ne^{22} [6]

Облученную золотую фольгу растворяют в 2 мл горячей царской водки, прибавляют определенное количество Cs^{137} (без носителя). Раствор упаривают, разбавляют до 1,5 мл раствором конц. HCl и переносят в колонку размером 190×7 мм, содержащую ТБФ, фиксированный на силикагеле. Fr , Cs и другие осколки деления ядер Au вымывают ~25 каплями 1 М HCl ; прибавляют $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и осаждают осадок гидроокисей и карбонатов прибавлением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и конц. NH_4OH . Осадок отфильтровывают, фильтрат выпаривают в тигле почти досуха с конц. HNO_3 для разложения карбонатов и растворяют остаток в 2 М HNO_3 . Раствор содержит Fr^{212} и радиоактивные рубидий и цезий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Актиниды (Сборник под редакцией Г. Сиборга и Дж. Каца). М., ИЛ, 1955.
2. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1963.
3. Бэгнол К. Химия редких радиоактивных элементов (полоний — актиний). М., ИЛ, 1960.
4. Ван Тун-сен, Гвудзь Э. Препринт ОИЯИ, Дубна, 1965.
5. Виза Я., Катыхин Г. С., Никитин М. К. Программа и тезисы докладов XVI ежегодного совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра (Москва, 1966 г.). М.—Л., 1966, стр. 151.
6. Гвудзь Э., Ван Тун-сен. Препринт ОИЯИ, Дубна, 1965.
7. Горшков В. И., Кузнецов И. А., Панченков Г. М. Ж. аналит. химии, 14, 417 (1959).
8. Желепов Б. С., Пекер Л. К., Сергеев В. О. Схема распада радиоактивных ядер. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
9. Добросердов Д. К. Укр. хим. ж., 8, 497 (1925).
10. Захариазин В. Актиниды. М., ИЛ, 1955, стр. 623.
11. Коуржим В., Лаврухина А. К. Ж. аналит. химии, 15, 272 (1960).
12. Коуржим В., Лаврухина А. К., Родин С. С. Докл. АН СССР, 140, 832 (1961).
13. Краснов К. С. Радиохимия, 2, 668 (1960).
14. Краснов К. С., Крестов Г. А. Радиохимия, 2, 671 (1960).
15. Краус К. А., Филлипс Х. О., Карлсон Т. Е., Джонсон Дж. С. Труды Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 347.
16. Крестов Г. А., Лапин В. А. Радиохимия, 7, 311 (1965).
17. Лаврухина А. К. Усп. химии, 27, 1209 (1958).
18. Лаврухина А. К. Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 2. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1960, стр. 334.
19. Лаврухина А. К., Коуржим В., Филатова Л. В. Радиохимия, 1, 204 (1959).
20. Лаврухина А. К., Малышева Т. В., Павлоцкая Ф. И. Радиохимический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1963.
21. Лаврухина А. К., Поздняков А. А., Родин С. С., Москалева Л. П. Докл. АН СССР, 130, 88 (1960).

22. Лаврухина А. К., Родин С. С. Труды Комиссии по аналит. химии, АН СССР, 9 (12), 274 (1958).
23. Лаврухина А. К., Родин С. С. Радиохимия, 2, 83 (1960).
24. Лаврухина А. К., Родин С. С., Поздняков А. А. Тезисы докладов VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., Изд-во АН, 1958, стр. 7.
25. Лилова О. М., Преображенский Б. К. Радиохимия, 2, 728 (1960).
26. Менделеев Д. И. Избранные труды, т. 2. Л., Госхимиздат, 1934, стр. 162.
27. Ожигов Е. П. Ж. общ. химии, 34, 3519 (1964).
28. Поздняков А. А. Кандидатская диссертация, ГЕОХИ АН СССР, 1961.
29. Родин С. С. Кандидатская диссертация, ГЕОХИ АН СССР, 1964.
30. Родин С. С., Лаврухина А. К. Радиохимия, 4, 628 (1962).
31. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. Аналитическая химия тория, М., Изд-во АН СССР, 1960.
32. Сенявин М. М. Сб. «Изотопы и излучения в химии». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 186.
33. Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов. М., Атомиздат, 1960.
34. Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблица изотопов. М., ИЛ, 1956.
35. Тананаев И. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1421.
36. Тананаев И. В., Глушкова М. А. Ж. неорган. химии, 1, 66 (1956).
37. Тананаев И. В., Глушкова М. А. Ж. неорган. химии, 2, 281 (1957).
38. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Глушкова М. А. Ж. неорган. химии, 2, 594 (1957).
39. Хайд И. Труды Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.), т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 347.
40. Хайд И. Радиохимия франция и тория. М., ИЛ, 1961.
41. Яцимирский К. Б. Ж. общ. химии, 23, 180 (1953).
42. Яцимирский К. Б., Крестов Г. А. Ж. физ. химии, 34, 11 (1960).
43. Adloff J. P. Compt. rend., 240, 1421 (1955).
44. Adloff J. P. Thésés, Université de Strasbourg, 1958.
45. Adloff J. P. J. Chromatogr., 5, 366 (1961).
46. Adloff J. P. Radiochim. Acta, 4, 169 (1965).
47. Adloff J. P., Bertrand R. Compt. rend., 254, 2575 (1962).
48. Ahrens L. Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155 (1952).
49. Allison F., Murphy E. Phys. Rev., 35, 285 (1930).
50. Amphlett C. B., Eaton P., McDonald L. A., Miller A. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 297 (1964).
51. Bailey R. A., Yaffe L. Can. J. Chem., 38, 1871 (1960).
52. Bainbridge K. Phys. Rev., 34, 752 (1929).
53. Bellido A. V. J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 197 (1961).
54. Brooksbank W. A., Leddicotte G. W. J. Phys. Chem., 57, 819 (1953).
55. Bunn F. W., Howells E. R. Nature (Engl.), 174, 549 (1954).
56. Chem. Eng. News, 27, 2996 (1949).
57. Clearfield A., Stynes J. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 117 (1964).
58. Davis C. W., Owen B. D. R. J. Chem. Soc., 167C (1956).
59. Eichholz G. G., Nagel Ann. E., Hughes R. B. Analyt. Chem., 37, 863 (1965).
60. Ellison A. H., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 58, 260 (1954).
61. Feather N., Miller N., Peat S. W. Proc. Phys. Soc., A70, 478 (1957).
62. Finkelburg W., Stern F. Phys. Rev., 77, 303 (1950).

63. Fix R. C., Irvine J. W. *Mass. Inst. Technol., Lab. Nucl. Sci., Ann. Progr. Rept.*, November 30, 1955.
64. Fouarge J., Meinke W. W. *Radioisotopes in the physical Sciences and Industry*, Bd. 2. IAEA, Vienna, 1962, p. 511.
65. Griffioen R. D., McFarlane R. D. *Phys. Rev.*, **133B**, 1373 (1964).
66. Gross D. J. *Chromatogr.*, **5**, 194 (1961).
67. Hagemann E. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 768 (1950).
68. Hagemann E., Katzin L. J., Ghiorso A., Studier M. H., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **79**, 435 (1950).
69. Hagemann E., Katzin L. J., Studier M. H., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **72**, 252 (1947).
70. Harkin J. P., Nancollas G. H., Paterson R. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 305 (1964).
71. Hensley J. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 188 (1951).
72. Hensley J. W., Long A. O., Willard J. E. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1415 (1949).
73. Herr W., Riedel H. J. *Radiochim. Acta*, **1**, 32 (1962).
74. Hirsh F. *Phys. Rev.*, **51**, 584 (1937).
75. Hulubei H. *Compt. rend.*, **202**, 1927 (1936).
76. Hulubei H. *Compt. rend.*, **205**, 854 (1937).
77. Huys D., Baetsle L. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1329 (1964).
78. Hyde E. K. *Phys. Rev.*, **94**, 1221 (1954).
79. Hyde E. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4181 (1952).
80. Hyde E. K. *The Radiochemistry of Thorium*, NAS-NS 3004, 1960.
81. Hyde E. K., Ghiorso A. *Phys. Rev.*, **90**, 267 (1953).
82. Hyde E. K., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **77**, 765 (1950).
83. Kanji H., Takashi A. *Bunsei Kagaku*, **14**, 120 (1965).
84. Kayas G. *J. Chim. Phys.*, **47**, 408 (1950).
85. King S. A. *Analyt. Chem.*, **28**, 1200 (1956).
86. Kouřim V., Lavrukhina A. K., Rodin S. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 375 (1961).
87. Kouřim V., Rais J., Million B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1111 (1964).
88. Kourim V., Rais J., Stejskal J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1761 (1964).
89. Krtil J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 233 (1965).
90. Lavrukhina A. K., Posdnyakov A. A., Rodin S. S. *Intern. J. Appl. Radiat. Isot.*, **9**, 34 (1960).
91. Lecoim M., Perey M., Rion M., Teillac J. *J. Phys. Rad.*, **11**, 227 (1950).
92. Long A. O., Willard J. E. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 916 (1952).
93. Meinke W., Ghiorso A., Seaborg G. *Phys. Rev.*, **81**, 782 (1951).
94. Meinke W., Ghiorso A., Seaborg G. *Phys. Rev.*, **85**, 429 (1952).
95. Meyer S., Hess V., Paneth F. S. B. *Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Abt. IIa*, **123**, 1459 (1914).
96. Minami E., Honda M., Sasaki Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 372 (1958).
97. Miscart R., Levi M., Bonissieres M. G. *Compt. rend.*, **249**, 1000 (1959).
98. Momyer F., Asaro F., Hyde E. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 267 (1965).
99. Nelson F., Michelson D. C., Phillips H. O., Kraus K. A. *J. Chromatogr.*, **20**, 107 (1965).
100. Noddack I. *Angew. Chem.*, **47**, 301 (1934).
101. Papish J., Wainer E. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3818 (1931).

102. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T. *Phys. Rev.*, **77**, 26 (1950).
103. Perey M. *Compt. rend.*, **208**, 97 (1939).
104. Perey M. J. *Phys. Rad.*, **10**, 435 (1939).
105. Perey M. *Compt. rend.*, **214**, 792 (1942).
106. Perey M. J. *Chim. Phys.*, **43**, 262 (1946).
107. Perey M. J. *Chim. Phys.*, **43**, 269 (1946).
108. Perey M. Theses, Universite de Paris, 1946.
109. Perey M. *Bull. Soc. Chim. France*, **11**—**12**, 779 (1951).
110. Perey M. *Scientia*, **88**, 267 (1953).
111. Perey M. *Compt. rend.*, **241**, 953 (1955).
112. Perey M. *Compt. rend.*, **243**, 1411 (1956).
113. Perey M. *Nouveau Traite de Chimie Minerale*, t. 3. Paris, Massoneet Cie^e Editeurs, 1957, p. 191.
114. Perey M., Adloff J. P. *Compt. rend.*, **236**, 1163 (1953).
115. Perey M., Adloff J. P. *J. Phys. Rad.*, **17**, 545 (1956).
116. Perey M., Chevallier A. *Compt. rend. Soc. biol. France*, **145**, 1205 (1951).
117. Perey M., Chevallier A. *Compt. rend. Soc. biol. France*, **145**, 1208 (1951).
118. Perey M., Chevallier A., Lausecker C. *Compt. rend. Soc. biol. France*, **146**, 1141 (1952).
119. Perey M., Lecoin M. *J. Phys. Rad.*, **10**, 439 (1939).
120. Perey M., Lecoin M. *Nature (Engl.)*, **144**, 326 (1939).
121. Ross W. Y., White J. C. *Analyt. Chem.*, **36**, 1998 (1964).
122. Schroeder H. J. *Radiochim. Acta*, **1**, 27 (1962).
123. Smit J. van R. *Nature (Engl.)*, **181**, 1530 (1958).
124. Smit J. van R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 227 (1965).
125. Stevenson P. C., Nervik W. E. *The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium*, NAS-NS 3020, 1961.
126. Sugihara T. T., James H. I., Troianello E. J., Bowen V. T. *Analyt. Chem.*, **31**, 44 (1959).
127. Tove P. A. *Arkiv. Fys.*, **13**, 548 (1958).
128. Turner L. A. *Phys. Rev.*, **57**, 950 (1940).
129. Varshni T. Z. *Phys.*, **135**, 513 (1953).
130. Venturello E., Mazzei I. *Ann. Chim. (Rome)*, **53**, 407 (1963).
131. Walter G., Coche A. *J. Phys. Rad.*, **21**, 477 (1960).
132. Yenstschke W. *Phys. Rev.*, **77**, 98 (1950).
133. Yoshimuda J., Waki H. *Japan Analyst*, **6**, 362 (1957).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Актиний, радиоактивный ряд** 265
- Астатин**
авторадиографическое определение 243
валентные состояния 238
изотопы 230—234
ионы в водных растворах 238—242
коэффициенты распределения 245
нахождение в природе 229
окислительно-восстановительные потенциалы 238
определение 242
отделение от сопутствующих элементов 243—254
дистилляция 253, 254
соосаждение и сорбция 250—253
хроматографическое 248—250
экстракция 244—248
открытие 228
соединения 236—238
термодинамические характеристики 237
физиологическое действие 234
химико-аналитические характеристики 235
элементарный 236
элементоорганические соединения 238, 249
- Гетерополикислоты, соосаждение франция** 289
- Изотопы, реакции получения**
астатина 231
прометия 110, 111
технеция 10—12
франция 262
- Кулонометрическое определение технеция** 56
- Летучесть соединений** 88, 204, 291
- Методы выделения из природных объектов**
прометия 193—203
технеция 96—98
франция 293—298
- Многоступенчатые экстракционные установки** 145, 146
- Пертехнетаты**
кристаллические структуры 24
физико-химические свойства 27
- Прометий**
валентные состояния 119
выделение из морской воды 193
облученных материалов 203
изотопы 109—117
выходы 112, 113
количественное определение масс-спектрометрическое 132
полярографическое 131
радиометрическое 133
спектральное 131
комплексные соединения 124—127
коэффициенты распределения 136, 139, 141
люминесценция 123
металлический 123
методы отделения от сопутствующих элементов
осаждение 178, 192, 186, 189, 192, 197, 199
хроматографические 147, 165, 181, 184, 188, 190, 194, 198, 199
экстракционные 137, 179, 182, 187, 189, 193, 198, 200
электрохимические 166—177
нахождение в природе 117
общие сведения 108
отделение от
актиния 195—197
европия 178
нептуния и плутония 199

- продуктов деления 189
 протактиния 197
 RaE, RaD и полония 195
 PЗЭ и иттрия 135—181
 скандия 197
 тория 186—189
 трансплутониевых элементов 200
 урана 182—186
 церия 178
 элементов урановых руд 192
 поведение ионов 120
 применение 118
 соединения 121—123
 летучесть 204
 соосаждение и адсорбция 126, 128—130
 состояние микроколичеств в растворах 127, 128
 термодинамические характеристики 122
 флуоресценция 124
 химико-аналитическая характеристика 119
 электронные конфигурации 119
- Радиоизотопные ионизаторы 118**
Радиометрические методы определения
 астатина 242
 прометия 133
 технеция 33, 39
 франция 270—272
Распределительная хроматография
 прометия 159—164
 франция 284—286
- Соосаждение, отделение**
 астатина 250—252
 прометия 126—128
 технеция 83—88
 франция 286, 289
- Технеций**
 валентные состояния 26
 выделение из минералов 96—98
 галлоидные комплексы 30, 31
 диспропорционирование ионов 29
 идентификация 33—35
 изотопы 9—11
 ингибитор коррозии 16
 комплексообразование ионов 30
 металлический 18
 двойные сплавы 20, 21
 методы получения 16, 21, 22
 физические свойства 19
 методы определения
 весовой 57—59
 инфракрасной спектроскопии 53
 масс-спектрометрический 34, 40
 нейтронно-активационный 41
- полярографический 54
 потенциометрический 57
 радиоактивных индикаторов 36
 радиометрический 33, 39
 спектральный 41
 спектрофотометрический 35, 42—53
 электрохимические 54—57
 методы отделения от сопутствующих элементов 59—96
 дистилляция 88—92
 осаждение 83—88
 хроматография 72—82
 экстракционные 59—72
 электрохимические 92—96
 нахождение в природе 7, 8
 отделение от
 молибдена 68, 74, 87, 91
 рения 70, 76, 87, 92
 сопутствующих элементов 59—92
 урана и продуктов его деления 65, 74, 84, 90
 открытие 7
 получение
 в ядерном реакторе 14, 15
 из сбросных растворов 86
 применение 16
 содержание в природных объектах 8
 соединения 22—26
 галогениды 22, 24—25, 30, 31
 гидрид 26
 диарсинаты 31
 дитизонат 32
 карбонил 25
 металлоорганические 25
 окислы 22—24
 пертехнетаты 23, 24
 сульфиды 24
 термодинамические константы 25
 цианиды 31
 физиологическое действие 17
 физические методы определения 39—41
 химико-аналитическая характеристика 17
 химические методы определения 42—59
 цветные реакции 37—39
 электрохимическое отделение 92—95
- Флуоресценция прометия 124**
Франций
 выделение из
 продуктов облучения 296—298
 урановой смоляной руды 294—296
 изотопы 261—266
 количественное определение 270—272
 нахождение в природе 266
 отделение от сопутствующих элементов 272—293

возгонкой 291—293
соосаждением 286
хроматографическое 275—287
экстракционное 273, 274
открытие 260
применение 266
термодинамические характеристики
268, 269

Хроматографическое отделение
астатина 248—250
прометия 137, 181, 184, 188, 190,
194, 198, 199
технеция 72—82
франция 275—287

Экстракция
астатина 244—248
прометия 137, 179, 182, 187, 189, 193,
198, 200
технеция 59—72
франция 273, 274

Электрохимические методы
определение
прометия 131
технеция 54—57
отделение
прометия 166—177
технеция 92, 93

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
<i>Глава I. Технеций</i>	7
Общие сведения о технеции	7
Химико-аналитическая характеристика технеция и его соединений	17
Металлический технеций, его получение и свойства	18
Соединения технеция	22
Поведение ионов технеция в водных растворах	26
Качественное определение технеция	32
Физические и физико-химические методы идентификации технеция	33
Химические методы обнаружения технеция	36
Количественное определение технеция	39
Физические методы определения технеция	39
Физико-химические и химические методы определения технеция	42
Методы отделения технеция от сопутствующих элементов	59
Экстракционное отделение технеция	59
Хроматографическое отделение технеция	72
Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами	83
Отделение технеция дистилляцией	88
Электрохимическое отделение технеция	93
Выделение технеция из минералов	96
Литература	98
<i>Глава II. Прометий</i>	108
Общие сведения о прометии	108
Химико-аналитическая характеристика прометия и его соединений	119
Комплексные соединения прометия	124
Состояние микроколичеств прометия в водных растворах	127
Соосаждение и адсорбция прометия	128

Количественное определение прометия	131
Спектральный метод	131
Полярографический метод	131
Масс-спектрометрический метод	132
Радиометрический метод	133
Методы отделения прометия от редкоземельных элементов и иттрия	135
Экстракционное отделение прометия	136
Хроматографическое отделение прометия	147
Электрохимические методы отделения прометия	166
Отделение прометия осаждением неорганическими реагентами	177
Методы, основанные на окислительно-восстановительных свойствах некоторых редкоземельных элементов	178
Методы отделения прометия от других элементов	181
Отделение от урана	182
Отделение от тория	186
Отделение от продуктов деления	189
Отделение от основных элементов урановых руд и облученных элементов	192
Отделение от радия, RaE, RaD и полония	195
Отделение от актиния	195
Отделение от протактиния	197
Отделение от скандия	197
Отделение от нептуния и плутония	199
Отделение от трансплутониевых элементов	200
Методы выделения прометия из облученных материалов	203
Литература	212
<i>Глава III. Астатин</i>	<i>228</i>
Общие сведения об астатине	228
Химико-аналитическая характеристика астатина и его соединений	235
Элементарный астатин и его соединения	236
Поведение ионов астатина в водных растворах	238
Качественное и количественное определение астатина	242
Методы отделения астатина от сопутствующих элементов	243
Экстракционное отделение астатина	244
Хроматографическое отделение астатина	248
Отделение астатина соосаждением и сорбцией неорганическими соединениями	250
Отделение астатина дистилляцией	253
Литература	255
<i>Глава IV. Франция</i>	<i>260</i>
Общие сведения о франции	260
Химико-аналитическая характеристика франция и его соединений	267
Количественное определение франция	270
Методы отделения франция от сопутствующих элементов	272
Экстракционное отделение франция	273
Хроматографическое отделение франция	275

Отделение франция соосаждением с неорганическими и органическими реагентами	287
Отделение франция возгонкой	291
Методы выделения франция из природных объектов и облученных материалов	293
Литература	298
Предметный указатель	302

*Августа Константиновна Лаврухина,
Александр Александрович Поздняков*

**Аналитическая химия технеция,
прометия, астатина и франция**

*Утверждено к печати
Институтом геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

Редактор *А. В. Давыдов*
Технический редактор *А. П. Ефимова*

Сдано в набор 12/IX 1966 г.
Т-16635. Подп. к печ. 16/XII 1966 г.
Формат 60×90^{1/16}. Печ. л. 19,25.
Уч.-изд. л. 20,1. Тираж 3200 экз. Изд. № 1211/66.
Тип. зак. 1304.
Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».
Москва, Шубинский пер., 10.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
13	5 св.	0,003	0,03
32	7 св.	$\text{Pc}(\text{OH})_3$	PcO_2
32	10 св.	444 000	44 400
40	14 св.	аналогичным	большим
	15 св.	и	и аналогичной
57	2 и 14 сн.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$
90	12 сн.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReO}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4$
160	рис. 77, подпись	методом	(соответственно кривые 4, 3, 2, 1) методом
163	Рис. 80 б	Cs	Ce
209	Рис. 97	Cd	Gd
	(слева	Cd	Nd
	направо)	Cu	Ce
210	рис. 99	Cd	Gd

10254