

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ ПРОТАКТИНИЯ

B. A. Михайлов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	882
Выделение протактиния из естественного сырья	882
Способы искусственного получения протактиния-231	886
Методы определения протактиния	887
Экстракция протактиния органическими растворителями	888
Ионный обмен, адсорбция и соосаждение протактиния	893
Состояние протактиния в водных растворах	895
Протактиний и семейство актинидов	895

ВВЕДЕНИЕ

Существование элемента, занимающего в периодической системе место между торием и ураном, было предсказано в 1871—1872 гг. Д. И. Менделеевым^{1, 2}, который описал основные химические свойства этого элемента и предложил для него название «экатантал».

За 40 лет, прошедших со времени открытия протактиния в 1918 г., достигнуты существенные успехи в исследовании химии этого малодоступного элемента*, тем не менее протактиний все еще с полным основанием можно считать одним из наименее изученных элементов. По свидетельству Каца и Сиборга⁴, протактиний в настоящее время пользуется «оправданной репутацией самого капризного и неуловимого из актинидных элементов». Оживление интереса к протактинию, наблюдающееся в последние годы, объясняется, с одной стороны, получением больших количеств Ra^{233} при производстве U^{233} нейтронным облучением природного тория и, с другой стороны, продолжающейся дискуссией о начале актинидного семейства.

По химии протактиния имеется ряд обзоров^{4—12}. Последний из них составлен Гайсинским и Буйсьером¹³ и охватывает публикации до конца 1957 г.

В настоящей статье рассматриваются, в основном, работы, появившиеся в 1957—1958 гг.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОТАКТИНИЯ ИЗ ЕСТЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

Значительная часть сведений о химии протактиния получена в ходе извлечения его из естественного сырья, большей частью из отходов радиевого или уранового производства. В настоящее время сырьем для извлечения протактиния являются исключительно отходы от переработки урановых руд на уран, причем характер сырья и содержание в нем протактиния определяются технологией извлечения урана и содержанием его в исходной руде. Для извлечения протактиния используются, как правило, отходы от переработки богатых урановых руд и концентратов с содержанием U_3O_8 до 60 %. При установленном радиоактивном равновесии 1 % урана в руде соответствует содержание протактиния 3,1 mg/t .

* В 1950 г. в лабораториях всего мира имелось лишь ~2 г чистого протактиния³.

Поведение протактиния в процессе выщелачивания урана зависит от типа руды, применяемой при выщелачивании кислоты и ее концентрации. При выщелачивании одной азотной кислотой в раствор переходит около половины присутствующего в руде протактиния^{14, 15}. При выщелачивании серной кислотой или смесью азотной и серной кислот полнота растворения протактиния увеличивается, причем повышение доли серной кислоты в смеси и высокая общая кислотность благоприятствуют переходу протактиния в раствор^{16, 17}. Повышенное содержание фосфора в руде затрудняет растворение протактиния¹⁷. На поведении протактиния при выщелачивании оказывается также наличие в руде естественных носителей протактиния — циркония, титана, tantalа, ниobia.

Виды сырья, преимущественно используемые для выделения протактиния, изменились вместе с изменением технологии выделения урана. В первые годы развития атомной промышленности преобладал кислотносодовый способ переработки урановых руд, при котором протактиний концентрировался в так называемом «карбонатном осадке», выпадающем при обработке кислого урансодержащего раствора избытком соды. В «карбонатном осадке» оказывается ~65% протактиния, находившегося в исходной руде; содержание Ra²³¹ в нем составляет $^3 300$ —350 мг/т. Извлечение протактиния из этого вида сырья описано Томпсоном с сотрудниками и другими авторами^{18, 19}. С развитием экстракционных способов извлечения урана появилась возможность непосредственного извлечения протактиния из сбросных вод после удаления урана^{20, 21}. Эти растворы содержат до 50 мг Ra²³¹ на 1 м³. Выпадающий из них в условиях низкой кислотности обогащенный протактинием осадок содержит 100—300 мг Ra/t, а также является удобным материалом для извлечения протактиния²². Наиболее богатым исходным материалом для получения протактиния являются так называемые «эфирные шламы», подробно описываемые ниже.

Первой стадией процесса извлечения протактиния, ввиду крайне низкого содержания его в перерабатываемом сырье, является концентрирование протактиния в небольшом объеме. Для этой цели могут применяться как экстракционные, так и осадительные методы.

Экстракционные методы обычно применяются в тех случаях, когда исходным материалом для извлечения протактиния является раствор. Экстракция трибутилфосфатом из азотнокислых растворов мало пригодна для целей концентрирования вследствие сравнительно низкой экстрагирующей способности трибутилфосфата по отношению к протактинию. Так, Пеппарду и сотрудникам²¹ при 20-кратном сокращении объема удавалось экстрагировать трибутилфосфатом всего 5—35% протактиния.

Исключительно мощными экстрагентами для протактиния являются кислые эфиры фосфорной кислоты^{23, 24}. Их применение для извлечения протактиния и иония из азотнокислых растворов, получаемых после удаления урана экстракцией трибутилфосфатом, описано Шевченко и сотрудниками¹⁵. Исходный раствор, содержащий до 10 мг/м³ Ra²³¹ обрабатывается 15%-ным раствором смесиmono- и диизомилфосфорной кислот в изобамилацетате, взятым в количестве $^{1/20}$ от объема водного раствора. Экстракт промывается разбавленной азотной кислотой для удаления части извлеченных в органическую fazу примесей, главным образом 3-валентного железа, после чего производится реэкстракция протактиния насыщенным раствором карбоната аммония. Железо, оставшееся в органической fazе после промывки, также реэкстрагируется с образованием растворимых карбонатных комплексов²⁵. Для очистки от железа и других тяжелых металлов производилось осаждение их сульфидов непосредственно из карбонатного раствора. Черный осадок, выпадающий при добавлении к экстракту сульфида аммония, почти

не захватывает протактиния, удерживаемого в растворе избытком карбоната аммония. (Аналогичный способ удаления тяжелых металлов применяется и при очистке тория²⁶. Описана также очистка протактиния от тяжелых металлов осаждением их сульфидов из солянокислого раствора²⁷.) После разложения карбоната аммония нагреванием, из фильтрата осаждается концентрат с содержанием протактиния до 0,01%. Концентрат содержит также извлеченные из исходного сырья Zr, Ti, Sc,

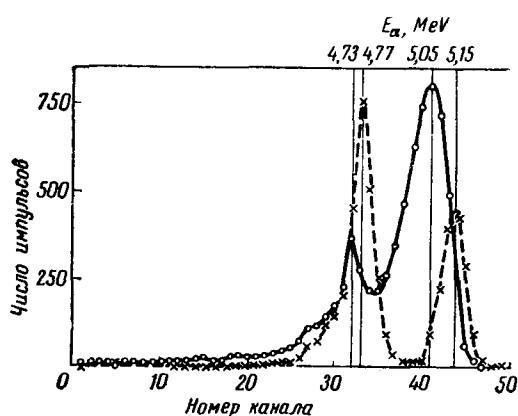


Рис. 1. Спектр α -излучения протактиния-231.
 о — Pa^{231} ; × — $\text{Np}^{237} + \text{Pu}^{239}$

па формой энергетического спектра α -частиц (рис. 1). Следует отметить, что попытки извлечения Ra^{231} из столь бедных им растворов до сих пор, по-видимому, не предпринимались.

Наиболее полно разработано извлечение протактиния из эфирных шламов, получаемых на урановом заводе в Спрингфилде (Англия)¹⁷. На этом заводе, перерабатывающем богатые рудные концентраты с содержанием U_3O_8 60—70%, выщелачивание осуществляется смесью серной и азотной кислот, при этом в раствор вместе с ураном переходит до 95% протактиния. Из полученного раствора при pH 2 осаждается перекись урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, захватывающая большую часть протактиния. Осадок растворяется в азотной кислоте, и раствор поступает на эфирную экстракцию. Растворение производится в условиях очень низкой кислотности, и образующийся при этом шлам, содержащий ~25% протактиния от содержания его в исходном сырье, является материалом, наиболее пригодным для извлечения протактиния. Шлам содержит значительные количества урана, железа, кремнекислоты, бария, циркония, свинца и другие примеси. Содержание протактиния в нем может достигать 3,7 г/т, что более чем в 10 раз превышает содержание его в карбонатных осадках.

Для предварительного концентрирования протактиния предложена схема, изображенная на рис. 2. Для выделения протактиния из раствора в плавиковой кислоте используется его способность концентрироваться в черном осадке, отлагающемся на листах металлического алюминия, подвешенных в растворе. Связано ли выделение протактиния с гидролизом или с восстановлением его до 4-валентного состояния еще недостаточно ясно.

Из полученного таким образом солянокислого раствора протактиний экстрагируется двумя порциями динозобутилкетона по 25 л каждая. Объединенный экстракт промывается 25 л 8 N HCl, затем производится реэкстракция протактиния двумя порциями по 2,5 л 8 N HCl, содержащей HF. К реэкстракту на каждый г-моль HF добавляется 2 г-моля AlCl_3 ,

U, Th и ионий, причем содержание иония доходит до 1%. Извлечение Ra и Io в концентрат составляет соответственно ~85 и 80%. Посторонних α -излучателей, отличных от изотопов тория, протактиния и урана, концентрат не содержит, поэтому радиохимическая очистка протактиния сводится к его отделению от иония, которое может быть проведено обычными методами. Так, после отделения от иония обработкой концентрата разбавленной плавиковой кислотой с последующим двукратным осаждением из фильтрата фторида тория, были получены радиохимически чистые препараты Ra^{231} с характерной для этого изото-

затем экстракционный цикл повторяется. После повторения цикла из 100 кг шламов получается 0,5 л раствора, содержащего 77% протактиния по отношению к исходному шламу. Дальнейшая очистка протактиния

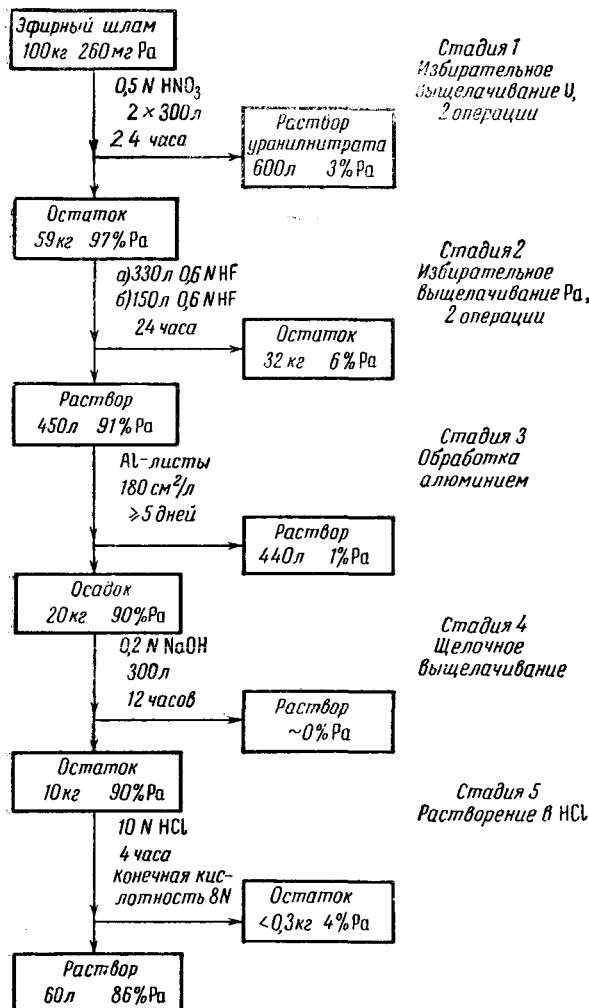


Рис. 2. Схема предварительного концентрирования протактиния-231¹⁷

может быть выполнена различными методами. Хорошие результаты дает осаждение протактиния из сернокислого раствора перекисью водорода с последующим растворением осадка в 2N HF и осаждением труднорастворимого гептафторопротактината калия K_2PaF_7 . Полученная таким путем пятикись протактиния Pa_2O_5 содержит менее 1,5% примесей. Описанным методом выделено ~1 г Pa^{231} .

Для переработки больших количеств эфирного шлама с целью одновременного извлечения из них урана и протактиния предложена более экономичная схема²⁹. Шлам обрабатывается на холода 4N HNO_3 +0,1N HF, при этом в раствор переходит более 95% протактиния и ~99% урана. Уран полностью извлекается из раствора экстракцией 20%-ным раствором трибутилfosфата. Выделение протактиния из очищенного раствора посредством известных ионообменных, экстракцион-

ных и осадительных методов не дало хороших результатов, однако было найдено, что добавление к рафинату на холду хлористого алюминия приводит к быстрому и воспроизводимому осаждению 85—95% протактиния. Как полагают, осадок образуется вследствие гидролиза и осаждения нерастворимых фосфатов после связывания фтор-иона во фтороалюминатный комплекс. С таким механизмом, однако, трудно согласовать менее полное осаждение протактиния при добавлении к раствору нитрата алюминия. Для удаления кремнекислоты, алюминия и фосфора полученный осадок дважды обрабатывают концентрированным раствором едкого натра и тщательно промывают. Остаток, содержащий в основном, железо и цирконий, растворяется в соляной кислоте. При недостаточно полном удалении фосфатов при растворении образуется фосфат циркония, захватывающий значительное количество протактиния.

Попытки применения ионообменных методов для дальнейшей очистки протактиния оказались безуспешными вследствие очень низкой смкости смолы по Ra ($\sim 50 \text{ мкг/г}$ смолы) в присутствии больших количеств циркония и неудовлетворительного отделения от циркония. Поэтому для дальнейшей очистки и концентрирования протактиния применяли уже описанную экстракцию дизобутилкетоном. При этом факторы очистки от Fe и Zr превышали 1000, и объем раствора за 1 цикл сокращался в 50 раз. При стоянии раствора часть протактиния гидролизуется, что приводит к ухудшению экстракции. Для восстановления экстрагируемости протактиния к раствору перед экстракцией добавляют немного HF, которая затем тотчас же связывается 5-кратным избытком AlCl_3 . В гидролизованных растворах появляется резкий максимум в ультрафиолетовой области спектра поглощения при $\lambda = 260 \text{ мкм}^{30}$.

Окончательная очистка протактиния включала 8 циклов экстракции дизобутилкетоном, поглощение на колонке с анионитом из 8N HCl с последующей промывкой 7N HCl и элюированием 7N HCl + 0,5N HF и осаждение K_2PaF_7 . Прямой выход протактиния при операциях окончательной очистки составлял 68%.

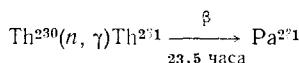
В настоящее время на заводе в Спрингфилде имеется $\sim 50 \text{ т}$ эфирного шлама, из которых можно выделить более 100 г протактиния³¹.

Поведение протактиния при переработке мадагаскарских ураноторианитовых руд с содержанием протактиния $\sim 40 \text{ мг/т}$ рассмотрено Буиссером и сотрудниками³². При обработке кипящей концентрированной азотной кислотой 65—75% протактиния остается в нерастворимом остатке. Извлечение протактиния из этого материала требует двойного сплавления с бисульфатом натрия, что в больших масштабах технически трудно осуществимо.

СПОСОБЫ ИСКУССТВЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТАКТИНИЯ-231

Широкое развитие исследований по химии протактиния тормозится главным образом его малодоступностью. Необходимо поэтому коротко рассмотреть способы искусственного получения Ra^{231} , хотя эти вопросы и не имеют прямого отношения к химии протактиния.

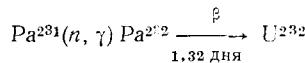
Одним из таких способов является облучение иония (тория-230) медленными нейтронами, в ходе которого протекает реакция:



Отмечая трудность выделения протактиния-231 из естественного сырья, Сиборг считает такой способ его получения более целесообразным^{4, 33, 34}. Следует, однако, иметь в виду, что облученные ионевые препараты обладают значительной активностью за счет Ra^{233} и продук-

тов деления. Ra^{233} , U^{233} и продукты деления образуются в них вследствие неизбежного присутствия тория-232.

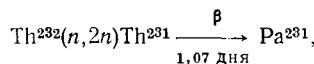
При облучении иония помимо основной реакции протекает также вторичная реакция:



Сечения захвата тепловых нейтронов для этих реакций равны соответственно 50^{35} и 293^{36} барнам. Вследствие такого соотношения сечений захвата при длительном или очень интенсивном облучении значительная часть иония превращается в U^{232} . Произведенные нами расчеты показывают, что при плотности потока нейтронов $5 \cdot 10^{13}$ нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ и времени облучения 10 месяцев в Ra^{231} может быть превращено 5,2% исходного количества иония. Выход U^{232} в этих условиях составляет 1,1%. Максимально возможное превращение иония в протактиний, на что при указанном потоке потребуется почти 5 лет, составит 11,8%, при этом в U^{232} превратится 19,1% иония.

Поскольку равновесное содержание иония в урановых рудах более чем в 50 раз превышает содержание в них протактиния-231, этот метод в будущем может приобрести большое значение, тем более, что отходы производства часто в большей степени обогащены ионием, чем протактинием. Методы выделения иония из отходов от производства урановых руд разработаны достаточно хорошо^{15, 21, 29, 37-39}. По одному из них Пеппардом и сотрудниками получено ~ 66 г иония⁴⁰.

Другим способом искусственного получения протактиния-231 является облучение тория-232 быстрыми нейтронами. При энергии нейтронов выше 6,35 MeV протекает ядерная реакция:



впервые обнаруженная японскими исследователями в 1938 г.⁴¹.

В настоящее время в связи с широким использованием тория для искусственного получения U^{233} появляется возможность извлечения значительных количеств протактиния-231 из отходов от переработки облученного тория. Эффективное сечение реакции $\text{Th}^{232}(n, 2n)$ при облучении тепловыми нейтронами зависит от относительного количества быстрых нейтронов в общем нейтронном потоке и обычно равно 0,002—0,013 барна⁴². Расчеты показывают, что при интегральном потоке 10^{21} нейтронов/ см^2 , что приблизительно соответствует облучению при потоке 10^{14} нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение 100 дней, содержание Pa^{231} в облученном Th составляет 1,6—10,4 г/т. При облучении 1 т тория в этих условиях в уран-233 превращается ~ 6 кг тория. Таким образом, выход Pa^{231} по отношению к U^{233} составляет 0,03—0,17%. В большинстве принятых в настоящее время схем переработки облученного тория обеспечивается выделение Pa^{233} с целью последующего извлечения накапливающегося в нем U^{233} ⁴³. Продукт, остающийся после удаления U^{233} должен содержать значительные количества Pa^{231} и сравнительно немногого примесей. Предполагается, что U^{233} явится основным горючим в ядерной энергетике будущего, и можно думать, что отходы производства U^{233} со временем станут важным источником получения Pa^{231} .

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОТАКТИНИЯ

Выделение протактиния из естественного сырья и искусственно полученных препаратов существенно усложняется трудностью его количественного определения в присутствии больших количеств посторонних а-излучателей и макроскопических примесей.

Для радиохимической очистки протактиния после отделения от макроскопических примесей удобно использовать соосаждение его с α -оксифенилацетатом циркония, предложенное Стариком и сотрудниками^{44, 45}. Полезными аналитическими приемами являются также экстракция дизопропилкетоном из солянокислого раствора и соосаждение протактиния из растворов в HF с осадками BaZrF₆ и BaF₂⁴⁶. Во всех случаях желательно одновременно определять химический выход Ra²³¹, заранее добавляя к анализируемой навеске известное количество Ra²³³. Необходимость определения химического выхода усложняет работу и требует уверенности в достижении изотопного равновесия между различными химическими формами протактиния.

Более перспективным, на наш взгляд, является γ -спектрометрический метод определения протактиния⁴⁷, основанный на измерении активности в пике γ -излучения Ra²³¹ при энергии ~ 300 keV. Посторонниеadioэлементы не дают резких пиков в этой области энергий, и после удаления Ra²³¹ обработкой плавиковой кислотой легко внести соответствующую поправку на их присутствие. Метод позволяет надежно определять в 5-граммовой навеске $\sim 1,5$ μg протактиния-231 с погрешностью 1—3%. Барнетт⁴⁸ использовал измерение γ -активности при 300 keV для относительных определений Ra²³¹ в отсутствие посторонних γ -излучателей.

Для идентификации и проверки радиохимической чистоты Ra²³¹ наряду с химическими методами целесообразно использовать многоканальные α -анализаторы с достаточно большим разрешением, позволяющие снимать энергетический спектр испускаемых препаратом α -частиц (см. рис. 1). Радиохимическая чистота препаратов Ra²³¹ с достаточной полнотой может быть охарактеризована также формой γ -спектра⁴⁸.

Для определения Ra²³¹ в естественных радиоактивных образованих с нарушенным радиоактивным равновесием разработан косвенный метод, основанный на измерении α -активности дочернего Th²²⁷⁴⁹. Для определения Ra²³¹ в продуктах, подвергшихся химической обработке, этот метод, разумеется, непригоден.

Предпринятое недавно⁵⁰ изучение цветных реакций протактиния с различными органическими реагентами свидетельствует о возможности применения колориметрических методов как для определения малых количеств протактиния, так и для контроля его чистоты.

Методы определения Ra²³³ рассматриваются в работах^{50, 51}.

ЭКСТРАКЦИЯ ПРОТАКТИНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Подобно своим соседям по периодической системе — торию и урану — протактиний легко экстрагируется из водных растворов многими органическими растворителями. Применения экстракции для выделения протактиния из природных источников и последующей очистки были описаны выше.

При экстракции протактиния, так же как и при экстракции малых и индикаторных количеств других элементов, особое значение имеет чистота растворителя. В присутствии примесей распределение протактиния между фазами может существенно изменяться. Так, присутствие в эфирах органических перекисей ухудшает экстракцию протактиния из солянокислых растворов⁵², а экстракция протактиния продажным трибутилfosфатом из слабокислых растворов целиком обусловливается наличием в нем моно- и дибутилfosфата^{23, 52}. При экстракции протактиния из солянокислых растворов смесями дизопропилкетон — дизопропилкарбинол наблюдается синергистический эффект, т. е. повышение экстрагирующей способности смеси по сравнению с ее составляющими⁵². При работе с протактинием во избежание адсорбции его на стекле часто используют полиэтиленовую посуду. Полиэтиленовые со-

суды необходимо предварительно несколько раз обрабатывать органическим растворителем для удаления присутствующих в полиэтилене примесей, которые могут постепенно выщелачиваться растворителем и оказывать влияние на экстракцию⁵³.

При экстракции протактиния органическими растворителями наблюдается также ряд особенностей, по-видимому, в меньшей мере свойственных другим элементам. Даже в 6—8 M HCl протактиний способен к переходу из экстрагируемой в неэкстрагируемую форму⁵². При комнатной температуре растворы, содержащие протактиний-231, при хранении их в посуде из полиэтилена могут оставаться неизменными в течение нескольких недель, но, начавшись, процесс перехода протекает очень быстро и заканчивается за 1—2 дня. Последующее длительное нагревание с концентрированной соляной кислотой не приводит к полному восстановлению экстрагируемости протактиния. Данные, полученные при экстракции из частично «состарившихся» солянокислых растворов, могут быть объяснены в предположении, что протактиний находится в растворе только в двух формах: нормально экстрагируемой и полностью неэкстрагируемой. Экстрагируемая форма может быть представлена одним или несколькими комплексами с быстро устанавливающимся равновесием между ними. В азотнокислых растворах при экстракции трибутилфосфатом также обнаруживаются только нормально экстрагируемая и полностью неэкстрагируемая формы состояния протактиния⁵³. В солянокислых растворах переход в неэкстрагируемую гидролизованную форму сопровождается изменением спектра поглощения протактиния^{29,30}. Следует еще отметить, что в сосудах из полиэтилена гидролитические процессы развиваются медленнее, чем в стеклянных, и что протактиний сохраняет способность к переходу в неэкстрагируемую коллоидальную форму, даже находясь в органических экстрактах.

При экстракции из солянокислых растворов наилучшие результаты дает дизопропилкетон⁴⁶, однако его малодоступность оправдывает применение и изучение менее эффективных экстрагентов. Гобл и Мадлок⁵² изучили зависимость экстракции протактиния от концентрации HCl в равновесной водной фазе для следующих органических растворителей: дизопропилкарбинол, бензонитрил, хлорбензол, трибутилфосфат, β - β' -дихлордиэтиловый эфир, нитробензол, о-нитротолуол, о-нитроанизол, 5%-ный раствор трибутиламина в бензole. Хлорбензол практически не экстрагирует протактиния. Трибутилфосфат дает пологую зависимость степени экстракции протактиния от концентрации HCl, что указывает на его малую селективность. (Тем не менее в сочетании с реэкстракцией смесью HCl+HF, экстракция трибутилфосфатом из солянокислых растворов успешно применялась для разделения тория, урана и протактиния^{54, 55}.)

Более детально изучены кетоны: циклогексанон, окись мезитила, диэтилкетон, ацетофенон, метил-*n*-гексилкетон, дизобутилкетон. Для всех кетонов, за исключением циклогексанона, полностью смешивающегося с соляной кислотой умеренной концентрации, зависимости коэффициента распределения *E* от средней активности кислоты, так же как и зависимости *E* от [H⁺] при [Cl⁻]=5 M и *E* от [Cl⁻] при [HCl]=3 M, в логарифмических координатах изображаются семейством параллельных прямых. Однотипность этих зависимостей указывает на одинаковый механизм экстракции протактиния всеми кетонами. Способные к экстракции соединения протактиния образуются при концентрации HCl от 3 до 10 M и, по-видимому, являются анионными хлорокомплексами, что подтверждается и поглощением протактиния анионообменными смолами в этой области концентраций HCl. Алифатические кетоны являются эффективными экстрагентами для протактиния и из азотнокислых растворов⁵⁶.

Исследовалась также экстракция протактиния дизобутилкетоном из смесей $HCl + H_2SO_4$. При постоянной концентрации HCl , равной 8 M, добавление небольшого количества H_2SO_4 резко снижает экстрагируемость протактиния (с 99 до 3%), при дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 экстрагируемость существенно улучшается. При меньших концентрациях HCl улучшения экстрагируемости с увеличением концентрации H_2SO_4 практически не происходит. Протактиний несколько экстрагируется кетонами и из сернокислых растворов, но даже из 12N H_2SO_4 равный объем дизобутилкетона извлекает лишь 9% протактиния.

Из 1 M HCl , 3 M по тиоцианату аммония, равный объем амилацетата или дизопропилкетона экстрагирует соответственно 7 и 16% протактиния.

В отличие от tantalа и ниobia, протактиний не экстрагируется метилизобутилкетоном даже из 15 M HF.

Гобл и Маддок⁵² высказали интересные предположения о природе соединений протактиния, экстрагируемых из солянокислых растворов.

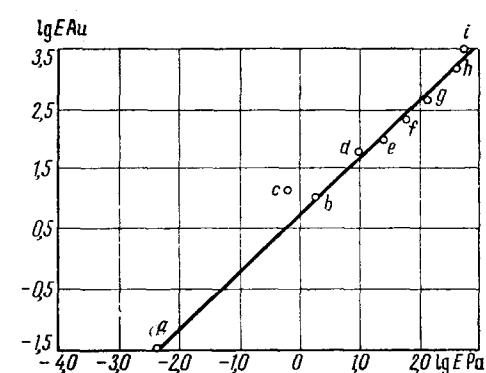


Рис. 3. Взаимосвязь между коэффициентами распределения протактиния и золота при экстракции различными органическими растворителями из 8 N HCl ⁵².

Концентрация $Ra^{233} 5 \cdot 10^{-10}$ M
 а — хлорбензол, б — дизопропиловый эфир, в — дигидрофталат, г — нитробензол, д — амилацетат, е — б-β'-дихлордиэтиловый эфир, ж — бензальдегид, и — трибутилфосфат, и — ацетофенон

Они показали, что экстрагирующая способность растворителя находится в прямой связи с его основностью, что согласуется с оксониевым механизмом экстракции. В качестве меры основности ими была выбрана величина K_{u} по Горди и Стенфорду⁵⁷; экстрагирующая сила характеризовалась концентрацией кислоты, необходимой для экстракции 50% протактиния. В логарифмических координатах между этими величинами имеется линейная связь, причем наиболее основные экстрагенты (циклогексанон, окись мезитила) экстрагируют 50% протактиния из слабокислых растворов. Зависимость от основности и некоторые другие данные позволяют считать, что растворитель ассоциируется с катионной частью экстрагируемой ионной пары, которой может быть либо гидратированный ион сольвония SH^+ .

• aq · S, либо сольватированный ион гидроксония $H_3O^+ \cdot S \cdot aq$. В соответствии с этой моделью экстракционного процесса следовало ожидать наличия корреляции между экстрагирующей способностью различных растворителей по отношению к различным металлам. На рис. 3, взятом из работы⁵², показана связь между коэффициентами распределения золота и протактиния при экстракции их из 8 M HCl различными растворителями. При постоянстве катионной части экстрагируемой ионной пары, например, при экстракции растворами трибутиламина, экстракция протактиния увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной растворителя. Поскольку вода обладает наибольшей диэлектрической постоянной, к экстракции способны лишь большие анионы, переход которых в органическую фазу сопровождается значительным выигрышем энергии за счет уменьшения работы образования занимаемой ионом полости.

С увеличением концентрации протактиния его экстрагируемость, как правило, уменьшается*. Так, при экстракции нитробензолом коэффи-

иент распределения Ra^{231} при начальной концентрации $10^{-5} M$ в 30 раз меньше, чем определенный в таких же условиях коэффициент распределения Ra^{233} при начальной концентрации $4-6 \cdot 10^{-10} M$. Для $\beta-\beta'$ -дихлордиэтилового эфира это отношение близко к 10, для дизопропилкетона — к 1. Повышение коэффициента распределения при низких концентрациях протактиния отчетливее проявляется при высокой диэлектрической постоянной растворителя и может быть связано с диссоциацией экстрагируемой ионной пары в органической фазе. Введение в органическую фазу сильной, например трифтторуксусной, кислоты подавляет диссоциацию и снижает коэффициент распределения протактиния.

Мур⁵⁸ приводит данные об экстракции Ra^{233} из солянокислых растворов 5%-ным раствором метил-ди-*n*-октиламина в ксиоле. Протактий практически нацело экстрагируется уже из 6 M соляной кислоты, тогда как экстракция циркония в этих условиях составляет всего 1,2%. Торий не образует анионных хлоркомплексов и поэтому не экстрагируется аминами. Для отделения от тория и циркония можно применять и более доступные амины, например, триизооктиламин. Небольшие количества фосфорной кислоты, препятствующей экстракции протактиния большинством органических растворителей, не мешают извлечению протактиния в 5%-ный раствор метил-ди-*n*-октиламина в трихлорэтилене⁵⁰.

Экстракция салицилата протактиния ацетоном в присутствии хлористого кальция, обеспечивающего расслаивание системы, описана Николаевым и сотрудниками⁵⁹. Вместе с протактием экстрагируются Zr , Th , U^{VI} , Pu^{IV} . Метод пригоден для отделения протактиния от трехвалентных, в частности редкоземельных, элементов.

Экстракцию протактиния из азотнокислых растворов наиболее широко изучали Харди, Скаргилл и Флетчер⁵³. Ими, в частности, найдено, что при экстракции протактиния бензольными растворами три-*n*-октиламина зависимость E от концентрации HNO_3 в широкой области концентраций HNO_3 соответствует поглощению протактиния анионообменной смолой Деацитид-FF. При постоянной концентрации HNO_3 коэффициент распределения протактиния приблизительно пропорционален первой степени концентрации амина в органической фазе, что указывает на образование в водной фазе анионного нитратокомплекса с зарядом —1.

Уже упоминалось, что в азотнокислых растворах, так же как и в солянокислых, часть протактиния находится в неэкстрагируемой форме. Для определения количества неэкстрагируемой формы Харди и другие пользовались способом, впервые предложенным Мартином⁶⁰ и заключающимся в следующем. Обозначим через C_o и C_w концентрации металла в органической и водной фазах, а через C_n концентрацию неэкстрагируемой формы. Тогда средний коэффициент распределения экстрагируемой формы D будет равен:

$$D = \frac{C_o}{C_w - C_n},$$

откуда

$$C_o = DC_w - DC_n$$

Таким образом, если определить распределение металла между фазами при различных отношениях объемов фаз и построить график зависимости C_o от C_w , то пересечение его с осью абсцисс даст значение C_n . Кроме того, если время установления равновесия между различными комплексами, образующими экстрагируемую форму, мало по сравнению с временем перемешивания фаз, зависимость C_o от C_w опишется

* Ранее приводившиеся теми же авторами экспериментальные данные о лучшей экстрагируемости макроскопических количеств $\text{Ra}^{231,46}$ оказались ошибочными.

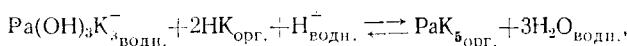
прямой с наклоном D . В противном случае полученная кривая будет выпуклой к оси абсцисс.

При экстракции Ra^{231} из 6 M HNO_3 30%-ным раствором трибутилфосфата в керосине доля неэкстрагируемой формы колеблется для различных растворов от 5 до 20%. Исходная концентрация Ra^{231} составляла $10^{-5} M$. Зависимость C_0 от C линейна, что указывает на быстрое установление равновесия между различными нитратокомплексами протактиния. Величина D в различных опытах изменялась от 2,2 до 3,0. Добавление небольших количеств HF (10^{-3} — $10^{-4} M$) резко снижает D , но практически не сказывается на величине C_n .

Коэффициент распределения протактиния при экстракции его растворами трибутилфосфата приблизительно пропорционален квадрату концентрации трибутилфосфата в органической фазе. При умеренной ионной силе, поддерживаемой добавлением NaNO_3 , коэффициент распределения протактиния, по-видимому, не зависит от кислотности. При более высокой ионной силе наблюдается сложная зависимость с минимумом, аналогичная соответствующей зависимости при поглощении протактиния катионообменными смолами. Коэффициент распределения увеличивается также с ростом концентрации нитрат-ионов. Харди и другие предполагают, что протактиний экстрагируется трибутилфосфатом в виде $\text{Ra}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBF}$. Однако способность гидроксоформ экстрагироваться трибутилфосфатом (TBF), можно подвергать сомнению. Согласно Грекки⁶¹, экстрагируемой формой является $\text{Ra}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{TBF}$.

Экстракция протактиния моно- и дибутилфосфорной кислотами впервые описана Фьюджем и Вудхедом²³. Независимо от них и более детально экстракция Ra^{233} различными алкилфосфорными кислотами была исследована Шевченко, Михайловым и Завальским²⁴. Даже при применении разбавленных растворов диалкилфосфатов коэффициенты распределения для протактиния приближаются к 1000. Это открывает широкие возможности для концентрирования и очистки протактиния, тем более, что эти вещества могут экстрагировать гидролизованные или даже коллоидальные формы протактиния, образующиеся в растворах с низкой кислотностью и неспособные к экстракции другими растворителями^{62*}. Низшие моноалкилфосфаты являются менее эффективными экстрагентами для протактиния.

Михайловым, Шевченко и Колгановым⁶³ было изучено влияние концентрации экстрагента и состава водной фазы (при ионной силе 6) на эффективность экстракции Ra^{233} растворами моно- и диизоамилфосфорной кислот в изоамилацетате. Процесс экстракции может быть описан уравнением:



согласно которому экстрагент HK является одновременно комплексообразователем в водной фазе. При увеличении кислотности доля комплексов типа $\text{Pa}(\text{OH})_n\text{K}_{m-n}^{-(5n-m)}$ с меньшим числом гидроксильных групп не равновесиях, и протактиний может быть экстрагирован этими соединениями несколько увеличивается⁶⁴. Нитрат-ион не участвует в экстракционных ниями из любых минерально-кислых растворов и даже из растворов, содержащих не слишком сильные комплексообразователи, например, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ²³. Согласно работе⁵³, в присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ экстракция протактиния даже улучшается за счет уменьшения доли неэкстрагируемой полимерной формы.

Хотя приведенное выше уравнение процесса экстракции удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные по экстрак-

* Это утверждение Карлесона, однако, оспаривается другими авторами⁵³.

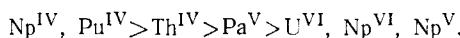
ции индикаторных количеств Pa^{233} , действительный механизм процесса, без сомнения, гораздо более сложен вследствие интенсивной димеризации диалкилфосфатов и полимеризации моноалкилфосфатов в органической фазе⁶⁵⁻⁶⁸. Кроме того, эти соединения в определенных условиях способны экстрагировать частично гидролизованные формы, как это было показано Льюисом и Крабтри⁶⁹ для случая экстракции 3-валентного железа ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Экстракция 4-валентного протактиния изучена мало. Бусье⁷⁰ и Верну⁷⁰ нашли, что бензольные растворы теноилтрифторацетона экстрагируют Pa^{IV} в виде $\text{Pa}(\text{TTA})_4$, а Pa^{V} — в виде $\text{Pa}(\text{TTA})_5$. Из солянокислых растворов Pa^{IV} экстрагируется теноилтрифторацетоном лучше, чем Pa^{V} , но совершенно не экстрагируется метилизобутилкетоном и трибутилфосфатом.

ИОННЫЙ ОБМЕН, АДСОРБЦИЯ И СООСАЖДЕНИЕ ПРОТАКТИНИЯ

Как известно, из достаточно концентрированных солянокислых растворов протактиний поглощается сильноосновными анионообменными смолами⁷¹⁻⁷⁴. Однако все ранее полученные данные относились к адсорбции Pa^{233} . Гобл и Маддок⁵² изучили адсорбцию Pa^{231} при начальной концентрации $4-6 \cdot 10^{-5} M$ на смоле Дауэкс-1. Сравнение их данных с соответствующими данными для Pa^{233} , полученными другими авторами⁷¹, показывает, что коэффициент распределения протактиния между смолой и раствором, как и в случае экстракции, увеличивается с уменьшением концентрации протактиния.

Ионообменная адсорбция протактиния из азотнокислых растворов до последнего времени не была достаточно изучена. Этот пробел в известной мере заполнен работами Харди и сотрудников^{53,75}, которые исследовали адсорбируемость тория, протактиния и урана из азотнокислых растворов анионо- и катионообменными смолами. Поглощение Pa^{231} из азотнокислых растворов с концентрацией $10^{-5} M$ на анионообменнике Деацит-FF увеличивается с ростом концентрации HNO_3 до $8 M$. Адсорбируемость различных актинидных элементов сильноосновными анионитами из растворов с концентрацией HNO_3 более $4 M$ убывает в следующем ряду:



При поглощении Pa^{231} катионообменной смолой Цеокарб-225 кривая зависимости коэффициента распределения от концентрации HNO_3 проходит через минимум при $3-6 M \text{ HNO}_3$. Появление минимума наблюдается и при адсорбции тория, но в случае протактиния он выражен резче. Более крутой подъем кривой после достижения минимума при адсорбции протактиния обусловлен, по-видимому, возрастанием среднего положительного заряда катиона за счет частичного подавления гидролиза при большей кислотности. Приблизительный положительный заряд протактиний содержащих катионов, определенный по наклону прямой $\lg D_v - \lg [\text{HNO}_3]$, равен 1,6. В отношении величины заряда близкие результаты получены японскими исследователями⁷⁶, применявшими катионит Дауэкс-50 для отделения $\text{Th}^{234}(\text{UX}_1)$ от $\text{Pa}^{234}(\text{UX}_2)$. Pa^{234} , адсорбированный в верхней части колонки вместе с Th^{234} , отделялся от последнего элюированием $1-2 M \text{ HNO}_3$ или $0,1-0,7\%$ -ным раствором щавелевой кислоты. Адсорбируемость катионитами из $1 M \text{ HNO}_3$ убывает в ряду



Pa^{231} , закомплексованный добавлением 1000-кратного избытка HF и неспособный к экстракции трибутилфосфатом, хорошо поглощается анионитами и, в меньшей степени, катионитами.

Из азотнокислых растворов Ra^{231} поглощается также мелкораздробленным графитом. При использовании порошка графита с удельной поверхностью 68,5 $\text{m}^2/\text{г}$ коэффициент распределения:

$$\frac{\mu\text{г Ra/g графита}}{\mu\text{г Ra/мл раствора}} = 9,0 \pm 0,5.$$

При наибольшей достигнутой величине адсорбции 20 $\mu\text{г Ra/g}$ графита на 1 атом протактиния еще приходится площадь, соответствующая квадрату со стороной 30 Å, что указывает на удаление поверхности графита от состояния насыщения. Протактиний сильно адсорбируется также на свежеосажденной кремнекислоте и целлюлозе (фильтровальной бумаге). Nb, Fe^{III} и Cr^{III} препятствуют адсорбции протактиния на силикагеле⁷⁷.

Старик и Скульский⁷⁸ обнаружили, что из азотнокислых растворов Ra^{233} адсорбируется на не обладающих ионообменными свойствами фторопласте-4 и парафине. Предполагается, что в этих случаях имеет место молекулярная адсорбция, обусловленная существованием в растворе нейтральных комплексов типа $[\text{Ra}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y]^0$. Таким же образом можно, вероятно, объяснить и адсорбцию протактиния на графите.

Индикаторные количества Ra^{233} из сильно азотнокислых растворов хорошо адсорбируются на стекле, что можно использовать для отделения их от циркония^{79, 80}. Из данных по адсорбции протактиния стеклом при различных рН Старик с сотрудниками⁸¹ вычислили произведение растворимости $\text{Ra}(\text{OH})_5$, равное 10^{-55} . Особенности процессов адсорбции и десорбции протактиния на стекле указывают на преобладание ионных форм протактиния при значениях рН ниже 4—4,5.

Соосаждение протактиния с осадком перекиси марганца, использовавшееся задолго до введения в лабораторную и промышленную практику ионообменных смол, сохранило свое значение до сих пор^{59, 82—85}. Способностью адсорбировать протактиний в момент образования обладают также осадки двуокисей свинца и олова⁸⁶. Адсорбцию протактиния на таких осадках, вероятно, также можно рассматривать как молекулярную⁷⁸.

Соосаждение протактиния-233 с различными ториевыми осадками, а также применение метода «подобных носителей» для отделения протактиния от тория описано Николаевым и сотрудниками⁵⁹.

Чжуан Я-уй⁸⁷ исследовал распределение Ra^{233} между осадками дисалицилалэтилендиниминатов тантала и ниobia с общей формулой MCl_3R_2 и их растворами в сухом четыреххлористом углероде. В обоих случаях коэффициенты распределения D оказались постоянными и равными соответственно $1,6 \pm 0,1$ и $1,2 \pm 0,1$. Постоянство D можно рассматривать как указание на наличие изоморфизма между соответствующими соединениями Ra, Ta и Nb. С аналогичным соединением титана типа TiCl_2R_2 изоморфного соосаждения Ra^{233} обнаружено не было.

Имеется также ряд работ по хроматографии протактиния на бумаге. Вернуа⁸⁸ изучил влияние концентраций HCl и HF в смеси бутанол — HF — HCl — вода на относительную скорость движения протактиния и ряда других катионов по бумажной хроматограмме. При выборе надлежащих условий этим методом можно осуществить следующие разделения: Ra — Ta — Nb, Ra — Ti, Ra — Bi, Ra — Fe, Ra — Po. Отделение циркония от протактиния этим способом затруднено⁸⁹. Лучшие результаты в этом случае дает электрофорез на бумаге. Ледерер⁹⁰ исследовал поведение протактиния и его смесей с $\text{U}^{VI}\text{U}^{IV}$, Zr и Th в системе ацетон — вода — HCl. В присутствии макроскопических количеств перечисленных элементов поведение протактиния изменяется. Гобл и Маддок⁵² показали, что при применении различных органических растворо-

рителей величины R_f уменьшаются параллельно с падением экстрагирующей способности.

СОСТОЯНИЕ ПРОТАКТИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

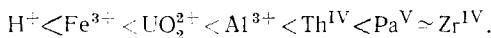
Совокупность полученных различными способами данных о поведении протактиния позволяет сделать некоторые общие заключения о формах его состояния в водных растворах. Большая часть исследователей^{53, 63, 64, 78} в настоящее время склонна думать, что состояние протактиния в кислых (или, по крайней мере, в азотокислых растворах) характеризуется широким набором катионных, нейтральных и анионных ацидогидроксокомплексов типа $[\text{Ra}(\text{OH})_n\text{X}_m]^{5-n-m}$ с быстро устанавливающимся равновесием между ними. С такой точки зрения можно достаточно правдоподобно объяснить разнообразные данные о поведении протактиния при ионном обмене, адсорбции и экстракции растворителями.

Предположение Уэлча⁹¹ о существовании иона RaO_2^+ , аналогичного подобным ионам U, Np, Pu и Am, трудно согласовать с очевидными фактами существенного различия в химических свойствах протактиния и других пятивалентных актинидов в водных растворах⁹². В этом отношении протактиний стоит гораздо ближе к ниобию и танталу, чем к пятивалентным актинидам.

Растворы протактиния по большей части содержат также высокомолекулярные гидролизованные формы, практически не участвующие в протекающих в растворе быстрых равновесных процессах. При низкой концентрации протактиния и высокой кислотности доля их может быть невелика. Более высокая концентрация протактиния и низкая кислотность способствуют развитию гидролитических явлений вследствие чистого поведение протактиния при концентрациях выше $10^{-4} M$ обычно не воспроизводимо⁵³.

По величине ионного потенциала иона Ra^V автором⁹³ был произведен приближенный расчет первой константы кислотной диссоциации иона $\text{Ra}(\text{H}_2\text{O})_p^{+5}$, для которой было получено значение $10^{3 \pm 1}$. Такое высокое значение K_h практически исключает допускаемую Эльсоном⁵ возможность существования гидратированного пятизарядного иона Ra^{+5} даже в очень кислых и некомплексообразующих растворах. В разумном согласии с приведенным значением K_h находятся последовательные константы кислотной диссоциации иона $[\text{PaK}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$, рассчитанные при некоторых допущениях из данных по экстракции Ra^{233} дизоамилфосфорной кислотой НК и равные соответственно $\sim 100,29 \pm 5,21 \pm 2^{64}$. В 1 N растворе NaOH или KOH индикаторные количества Ra^{233} образуют протактинат-ионы⁹⁴, что указывает на слабо выраженную амфотерность протактиния.

Количественных данных о комплексообразовании протактиния в растворах в литературе не имеется. Из опытов по экстракции Ra^{231} трибутилфосфатом из азотокислых растворов в присутствии HF удалось заключить лишь об относительной склонности протактиния к комплексообразованию с фтор-ионом, которое характеризуется рядом⁵³:



ПРОТАКТИНИЙ И СЕМЕЙСТВО АКТИНИДОВ

Основным доводом в пользу актинидной гипотезы Сиборга является наличие семи $5f$ -электронов у кюрия⁹⁵. Точная фиксация момента появления первого $5f$ -электрона имеет меньшее значение ввиду близости энергетических уровней $5f$ - и $6d$ -электронов у первых трансактиниевых элементов и возможности изменения электронной структуры при пере-

ходе от одного соединения к другому. Актиний, таким образом, рассматривается как номинальный родоначальник актинидного семейства, члены которого лишь постепенно приобретают черты сходства с актинием. Поэтому несомненная, хотя и неполная, аналогия теория, протактиния и урана с соответствующими элементами подгрупп IV_a, V_a и VI_a, на наш взгляд, может быть объяснена в рамках актинидной гипотезы, если не относиться к терминологии с излишней строгостью. Дальнейшей конкретизацией данной Сиборгом характеристики трансактиниевых элементов, как элементов области 5f — 6d, является выдвинутое недавно Макаровым^{96, 97} и подтвержденное на обширном кристаллохимическом материале положение о двойственности химической природы первых членов актинидного семейства.

С практической точки зрения, химику, работающему с протактинием, чаще приходится вспоминать об аналогии протактиния с tantalом, ниобием и цирконием, чем о его принадлежности к актинидному семейству. Сходство протактиния с цирконием и гафнием является частным случаем сходства элементов, расположенных в периодической системе по диагонали.

Возможность существования трехвалентного протактиния остается пока недоказанной. Опубликованные данные об эффекте, наблюдающемся в некоторых случаях на полярографических кривых и могущем быть истолкованным как переход $\text{Ra}^{IV} \rightarrow \text{Ra}^{III}$, недостаточно убедительны^{4, 34}. Важно отметить, что наличие низших валентных состояний ничего не прибавляет к доказательствам актинидной природы протактиния, так как подобные состояния известны и для тантала и ниobia.

ЛИТЕРАТУРА

- Д. И. Менделеев, Избранные сочинения, т. II, стр. 162, ОНТИ, Л., 1934.
- Д. И. Менделеев, Сочинения, т. XXV, Изд. АН ССР, М.—Л., 1952, стр. 267, 289.
- L. J. Katzin, Q. Van Winkle, J. Sedlet, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4815 (1950).
- J. J. Katz, G. T. Seaborg, The chemistry of the actinide elements, Methuen and Co. Ltd, London, 1957.
- Р. Эльсон, Химия протактиния, в книге «Актиниды», под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца, перев. под ред. А. В. Николаева, ИЛ, М.—Л., 1955.
- Е. Гайд, Радиохимические методы разделения актинидных элементов в книге⁵.
- Э. К. Хайд, Радиохимические методы разделения актинидных элементов, в книге «Химия ядерного горючего», Госхимиздат, М.—Л., 1956.
- G. L. Miles, Revs Pure and Appl. Chem. (Australia), **2**, 163 (1952).
- A. G. Maddock, Experientia, **1957**, Suppl., № 7, стр. 213.
- Gmelins Handbuch der anorganische Chemie. System-Nummer 51, Verlag Chemie, GMBH, Berlin, 1942.
- С. Е. Бреслер, Радиоактивные элементы, изд. 3-е, Гостехиздат, М., 1957.
- В. В. Серебренников, Химия актинидов (актиний, протактиний и трансурановые элементы), Изд. Томского ун-та, Томск, 1956.
- M. Haissinsky, G. Bouissiere, Protactinium, Nouveau traité de chimie minérale, t. XII, Masson et Co, Paris, 1958.
- О. Нахн, L. Meitner, Ber., **52**, 1812 (1919).
- В. Б. Шевченко, С. И. Золотуха, Н. Ф. Кащеев, А. А. Царев, В. А. Михайлов, Г. А. Торопченова, Труды 2-ой Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых, Атомиздат, М., 1959, т. III, стр. 266.
- F. Raithop d, J. Chim. Phys., **28**, 409 (1931).
- A. G. Goble, J. Golden, A. G. Maddock, D. J. Toms, Progress in nuclear energy, Series 3 (Process chemistry), v. 2, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los-Angeles, 1958, стр. 86.
- R. C. Thompson, Q. Van Winkle, J. G. Malm, Report CC—3789, March 14, 1947, цит. по⁵.
- K. A. Kraus, Q. Van Winkle, US AEC TID—5223, 259 (1952), C. A., **52**, 8814 b, (1958).
- R. Elson, G. W. Mason, D. F. Peppard, R. A. Sellers, M. H. Studier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4974 (1951).
- D. F. Peppard и др., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4576 (1953).
- M. L. Salutsky, K. Shaver, A. Elminger, M. L. Curtis, J. Inorg. and Nucl. Chem., **3**, 289 (1956).

23. A. J. Fudge, J. L. Woodhead, Chem. a. Ind., **1957**, № 33, 1122.
24. В. Б. Шевченко, В. А. Михайлов, Ю. П. Завальский, Ж. неорг. хим., **3**, 1955 (1958).
25. Л. М. Зайцев, там же, **1**, 2425 (1956).
26. R. N. Roberts, LA-1934 (1957); C. A., **51**, 13631e (1957).
27. M. R. Sales Grade, Rev. quim. apl., **1**, 184 (1950); C. A., **46**, 6034h (1952).
28. Chem. a. Ind., **1959**, № 5, 146.
29. J. S. Nairn, D. A. Collins, H. A. C. McKay, A. G. Maddock, Extraction of actinide elements from wastes, Доклад № 1458 на 2-ой Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии, 1958.
30. A. T. Casey, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 58 (1959).
31. H. A. C. McKay, Ind. a. Chem., **33**, № 388, 297 (1957).
32. G. Bouissieres, R. Sartorius, Y. Sousselier, Progress in nuclear energy, Series 3 (Process chemistry), Vol. 2, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los-Angeles, 1958, стр. 101.
33. Г. Сиборг, Введение к книге⁵.
34. G. T. Seaborg, The actinide series, в книге Comprehensive inorganic chemistry, M. C. Sneed, J. L. Magnard, R. C. Brasted. (Editors), Vol. 1, D. Von Nostrand Co., Inc. Toronto, London, New York, 1956.
35. Л. Кацин, Ядерные свойства изотопов урана, протактиния и тория в книге⁵.
36. R. Elson, P. A. Sellers, E. R. John, Phys. Rev., **90**, 102 (1953).
37. D. J. Garswell, J. M. Fletcher, Progress in nuclear Energy, Series 3 (Process chemistry), Vol. 2, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los-Angeles, 1958, стр. 80.
38. A. B. Van Cleave, A. P. Baerg, Canad. J. of Technol., **34**, 425 (1957).
39. D. J. Carswell, J. M. Fletcher, D. W. Clelland, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 147 (1957).
40. D. F. Peppard и др., Nucl. Science Abstr., **12**, 16295 (1958).
41. Y. Nishima, T. Yasaki, K. Kimura, M. Ikawa, Nature, **142**, 874 (1938).
42. M. Benedict, T. H. Pigford, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, Toronto, London, 1957.
43. Химия ядерного горючего, Госхимиздат, М.—Л., 1956.
44. И. Е. Старик, А. П. Ратнер, М. А. Пасник, Л. Д. Шейдина, Ж. анал. хим., **12**, 87 (1957).
45. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Ж. неорган. хим., **3**, 139 (1958).
46. J. Golden, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 46 (1956).
47. M. L. Salutsky, M. L. Curtis, K. Shaver, A. Elminger, R. A. Miller, Anal. Chem., **29**, 373 (1957).
48. M. K. Barnett, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 358 (1957).
49. J. N. Rosholt, Anal. Chem., **29**, 1398 (1957).
50. F. L. Moore, S. A. Reynolds, там же, **29**, 1596 (1957).
51. A. J. Fudge, J. L. Woodhead, Analyst, **81**, 417 (1956).
52. A. G. Goble, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 94 (1958).
53. C. J. Hardy, D. Scargill, J. M. Fletcher, там же, **7**, 257 (1958).
54. D. F. Peppard, G. W. Mason, M. H. Gerdel, там же, **3**, 370 (1956).
55. D. F. Peppard, Ам. пат. 2789878, 23.04.57, РЖХим., **1959**, 5240 А.
56. E. K. Hyde, H. J. Wolf, US AEC TID-5223, 197 (1952); C. A., **52**, 8818h (1958).
57. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., **9**, 204 (1941).
58. F. L. Moore, Anal. Chem., **29**, 1660 (1957).
59. А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, З. Г. Румянцева, Ж. неорг. хим., **4**, 1682 (1959).
60. F. S. Martin, AERE (c) R-816 (1951); Цит. по⁵³.
61. A. T. Gresky, Nucl. Eng. Sci. Congress, Cleveland, 1955, preprint 142; Цит. по⁶².
62. C. Carleson, Svensk Kemisk Tidskrift, **70**, 55 (1958).
63. В. А. Михайлов, В. Б. Шевченко, В. А. Колганов, Ж. неорг. хим., **3**, 1959 (1958).
64. В. А. Михайлов, Радиохимия, **1**, 395 (1959).
65. D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll, R. J. Sironen, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 276 (1958).
66. D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Mason, там же, **7**, 231 (1958).
67. C. F. Baes, Jr., R. A. Zingaro, C. F. Coleman, J. Phys. Chem., **62**, 129 (1958).
68. D. Dyrsen, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 291 (1958).
69. C. J. Lewis, E. H. Crabtree, Mining Cogr. J., **44**, 65 (1958).
70. G. Bouissieres, J. Vernois, C. r., **244**, 2508 (1957).
71. K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4293 (1950).
72. K. A. Kraus, G. E. Moore, там же, **78**, 2692 (1956).
73. A. G. Maddock, W. Pugh, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 114 (1956).
74. S. Kuhn, D. E. Hawkinson, там же, **3**, 155 (1956).
75. C. J. Hardy, Progress in Nuclear Energy, Series 3 (Process chemistry), Vol. 2, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los-Angeles, 1958, стр. 183.
76. K. Kimura, Y. Yokoyama, H. Sano, H. Mabuchi, Japan Analyst, **6**, 637 (1957).

77. A. T. Gresky и др., ORNL — 1610, 22 April 1954; Nucl. Sci. abstr., 11, 13019 (1957).
78. И. Е. Старик, А. И. Скульский, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1278.
79. И. Е. Старик, Состояние микроколичеств радиоэлементов в растворе, Тезисы доклада, Рефераты докладов VIII Менделеевского съезда, секция радиохимии и химии изотопов, изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 12.
80. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Радиохимия, 1, 270 (1959).
81. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, там же, 1, 168 (1959).
82. G. T. Seaborg, J. W. Gofman, R W. Stoughton, Ам. пат. 2831750, 22.04.58; С. А., 52, 13461g (1958).
83. L. I. Katzin, Ам. пат. 2847273, 12.08.58; Nucl. Science Abstr., 13, 1007 (1959).
84. R. W. Stoughton, F. L. Steahly, Ам. пат. 2849283, 26.08.58; Nucl. Science Abstr., 13, 4309 (1959).
85. R. W. Stoughton, Ам. пат. 2856262, 14.10.58; С. А., 53, 3933a (1959).
86. R. L. Moore, Ам. пат. 2843452, 15.07.58; Nucl. Science Abstr., 13, 988 (1959).
87. Чжуан Я-уй, Исследование органических комплексных соединений ниобия, tantala, протактиния и титана, Диссертация, МГУ, 1959 (по автореферату).
88. J. Vergnois, J. of chromatography, 1, 52 (1958).
89. M. Ledeger, J. Vergnois, C. r., 244, 2388 (1957).
90. M. Ledeger, J. of chromatography, 1, 172 (1958).
91. G. A. Welch, Nature, 172, 458 (1953).
92. К. Краус, Гидролитическое поведение тяжелых элементов, Материалы международной конференции в Женеве, август, 1955, т. 7, стр. 311, Госхимиздат, М., 1958 г.
93. В. А. Михайлов, ЖФХ, 32, 1421 (1958).
94. Z. Jacobas, M. Ledeger, J. of chromatography, 1, 289 (1958).
95. Г. Сиборг, Свойства актинидов и их положение в периодической системе, В книге⁵.
96. Е. С. Макаров, Кристаллохимия простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния, Изд. АН СССР, М., 1958 г.
97. Е. С. Макаров, Журн. неорг. хим., 3, 1079 (1958).

Институт неорганической химии
Сибирского отделения
АН СССР