

АКТИНИДЫ

А К Т И Н И Д Ы

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Г. СИБОРГА и Дж. КАЦА

Перевод с английского
Ю. В. ГАГАРИНСКОГО и Э. М. ЦЕНТЕРА

Под редакцией
ПРОФЕССОРА, Д-РА ХИМ. НАУК
А. В. НИКОЛАЕВА

И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

Москва, 1955

THE ACTINIDE ELEMENTS

Edited by

GLENN T. SEABORG

Department of Chemistry and Radiation Laboratory
University of California, Berkeley

and

JOSEPH J. KATZ

Chemistry Division, Argonne National Laboratory

First Edition

NEW YORK

1954

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Актиниды» содержит обширные и интересные сведения об элементах с порядковыми номерами 89—98 (от актиния до калифорния) и их соединениях.

Описание химических соединений систематизировано по единому плану. Многие из приведенных данных публикуются впервые. Главы, содержащие сведения общего характера, написаны известными учеными Сиборгом и Захариазеном. Помимо изложения химических данных, в книге много места отведено ядерной физике, а именно получению и радиоактивным свойствам отдельных изотопов этих элементов, делению ядер и т. п.

Большая глава посвящена радиометрическим измерениям и методам нанесения проб для α -счета и счета числа делений. Принципиальный интерес представляют данные по механизму и скорости окисления и восстановления плутония и других элементов. Много полезных сведений сообщается по отделению редкоземельных элементов от актинидов. Для радиохимиков представляют интерес описываемые в книге методы обработки облученных мишеней.

Дискуссия Захариазена с Сиборгом (гл. 17 и 18) о начале семейства 5f и интересное высказывание Эльсона по этому вопросу (стр. 107) передаются на суд читателей.

Термин «актини́ды» может вызвать возражения, что отмечается также и Сиборгом (стр. 612 и сл.). Тем не менее нам казалось нецелесообразным вводить в перевод новую, еще не установившуюся терминологию, отличную от терминологии подлинника. Исключением в этом отношении является опыт введения нового имеющего ограниченное значение термина с окончанием «оил» для ионов и соединений, содержащих MO_2^{+} (ураноил, плутоноил и т. д.), которым в переводе заменены названия типа «металл-(V)-диокси... и т. д.». В соответствии с проектом Терминологической комиссии АН СССР термин «молярность» заменен термином «мольность». В связи с отсутствием краткого и точного термина в ряде мест перевода оставлен без изменения не совсем удачный термин «диспропорционирование», по существу означающий «самоокисление — самовосстановление».

Книга представляет интерес для широких кругов химиков и физиков.

Главы 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16 и 20 переведены канд. физ.-мат. наук Э. М. Центером, а главы 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 17—19 — канд. хим. наук Ю. В. Гагаринским.

Главы 18 и 19, а также ряд мест книги, связанных с кристаллохимией, просмотрены и отредактированы канд. хим. наук М. А. Порай-Кошицем.

А. В. Николаев.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Г. СИБОРГ

Этот том содержит обзор известных в настоящее время результатов исследований химических и ядерных свойств актиния и актинидов. Когда первоначально в 1945 г. намечался план издания этой книги, имелось в виду описать лишь известные тогда трансурановые элементы (элементы 93, 94, 95, 96) и при этом ограничиться только данными, полученными за время войны в результате исследований, проведенных в системе Манхаттанского проекта *. Однако в процессе работы над книгой этот план работы был изменен в двух отношениях. Во-первых, когда стало ясно, что элементы, следующие за радием, связаны друг с другом как переходные члены одного семейства, было решено увеличить объем книги настолько, чтобы охватить все известные в настоящее время элементы этого семейства до калифорния (элемента 98) включительно. Во-вторых, первоначальный план был изменен и в книгу было решено включить все данные, полученные до 1950 г., а в некоторых случаях и до 1952—1953 гг. и, кроме того, охватить всю известную литературу, не ограничиваясь работами, выполненными в лабораториях США, занятых исследованиями в области атомной энергии. При этом попрежнему осуществлялось первоначальное намерение сделать неопубликованные работы доступными для читателей, вследствие чего книга содержит многочисленные ссылки на такого рода исследования.

Основное внимание при составлении книги уделено наиболее современным работам, поэтому большая часть материала относится к исследованиям, проведенным примерно в течение последних десяти лет. Во многих случаях в связи с первоначальным планом и временем составления части этой книги работы, выполненные до 1946 г., представлены более полно, чем работы более позднего времени. Это особенно относится к нептунью и плутонию, описание которых, по первоначальному плану, должно было составить основу всей книги; поэтому именно их химическим свойствам и посвящено несколько глав. Нужно отметить, что в большинстве случаев на изложение многих работ, не опубликованных в общедоступной печати, разрешение авторов прямо или косвенно было получено. Однако может быть все же несколько случаев, когда приводятся результаты предварительных работ и без получения согласия их авторов. Надо надеяться, что это не столь тяжкий проступок и что читатель по характеру ссылок сможет судить о том, в каких случаях приведены работы незаконченные или непроверенные. С другой стороны, может оказаться, что ссылки на некоторые работы пропущены там, где по контексту видно, что они должны быть, но редакторы американского

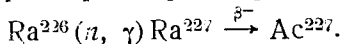
* Наименование «Манхаттанский проект» присвоено в США комплексу научных исследований и инженерных работ, направленных к использованию атомной энергии для военных целей. — *Прим. перев.*

издания надеются, что подобные упущения сравнительно немногочисленны, и авторы этих работ будут снисходительны к издателям данной книги.

Том 14В американской серии работ по ядерной энергии [1], к которой относится и эта книга, составлен на основе более 150 оригинальных статей научно-исследовательского характера, посвященных трансурановым элементам и смежным вопросам. Настоящий том 14А той же серии отличается обзорным характером и состоит из 20 глав. Каждая глава, написанная одним автором или группой авторов, посвящена ядерным и химическим свойствам различных актинидных элементов. Построение данного тома в какой-то мере случайно, поскольку главы здесь не подчиняются общему плану и некоторые из них были добавлены уже тогда, когда другие были готовы. Однако этот том в окончательном виде достаточно полно охватывает намеченный материал.

Представляется уместным включить в настоящую главу некоторые исторические сведения по каждому элементу, рассматриваемому в данном томе; они встретятся и в последующем изложении, где элементы описываются приблизительно в порядке их атомных номеров. При этом исторический материал включен и в те места книги, где описываются химические и ядерные свойства каждого элемента. Как отмечено выше, первоначальная цель авторов книги заключалась в том, чтобы рассмотреть проведенные в США во время войны работы по некоторым из этих элементов, в связи с чем упоминается также ряд лабораторий, где была произведена значительная часть исследований различных элементов. В редакторском предисловии ранее выпущенного тома 14В уже говорилось об участии различных исследователей в работах военного времени по химии трансурановых элементов, а поэтому здесь не следует упоминать об этом.

Актиний (получивший название от греческого слова «актис» — луч) можно считать прототипом 14 элементов семейства актинидов; он был открыт в виде изотопа Ac^{227} Дебьерном [2] во Франции и независимо от него Гизелем [3] в Германии. Химические свойства актиния до самого последнего времени изучали почти исключительно индикаторным методом; результаты исследований опубликованы в общедоступной литературе. Выделить чистый изотоп Ac^{227} из природных источников очень трудно; он вместе с его предшественником U^{235} содержится во всех урановых рудах. Последние содержат также большое количество редких земель, от которых актиний отделить нелегко. Поэтому выделить актиний из природных источников в виде чистых соединений не удавалось; были получены лишь концентраты, содержавшие несколько весовых процентов актиния в смеси с редкими землями. Этот изотоп может быть также получен в заметных количествах путем интенсивного нейтронного облучения радия в ядерном реакторе по реакции



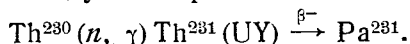
В 1950 г. Гагеман [4] из Аргонской национальной лаборатории сообщил о выделении актиния в виде его чистых соединений. За этой работой последовали довольно обширные исследования химических свойств чистых соединений актиния. Можно с достаточной достоверностью утверждать, что Ac^{227} является единственным изотопом, выделенным в макроскопических количествах, хотя в настоящее время известно уже большое число других естественных и искусственных его изотопов. Химические и ядерные свойства актиния рассматриваются в гл. 2.

Элемент торий (названный в честь скандинавского бога Тора) был открыт Берцелиусом [5] в 1828 г.; с тех пор ведутся исследования его

химических свойств, причем работы публикуются обычным путем. Значительно позже было установлено, что природный элемент состоит в основном * из одного изотопа Th^{232} . Радиоактивность тория была открыта М. Кюри [6] во Франции в 1898 г. и одновременно Шмидтом [7] в Германии; исторически это второй радиоактивный элемент. Период полураспада его столь велик, что, по существу, этот элемент можно считать стабильным. Химическое исследование тория проводилось, конечно, в течение многих лет без учета его радиоактивности, что, однако, не принесло ущерба этим работам; даже в настоящее время торий исследуют обычными химическими методами. Химия тория не отличается особой сложностью, и за последние 10 лет в этой области сделано лишь небольшое количество открытий, имеющих важное значение. Поэтому обзор химических свойств тория, представленный в гл. 4, охватывает классические исследования более полно, чем это сделано в отношении других элементов. Однако в настоящее время известно много новых искусственных радиоактивных изотопов тория и получены также новые данные по некоторым его ядерным свойствам (см. гл. 3).

В 1913 г. Фаянсом и Герингом [8] был открыт первый изотоп элемента 91 — UX_2 (период полураспада 1,1 мин.). Долгоживущий изотоп с массой 231, непосредственно предшествующий актинию, был открыт в 1917 г. Ганом и Мейтнер [9] и одновременно и независимо от них Содди и Кренстоном [10]. Ган и Мейтнер присвоили этому изотопу наименование «протактиний» от греческого слова «протос» — первый, так как он является родоначальником актиниевого радиоактивного ряда. Это название было принято в качестве общего для элемента с порядковым номером 91.

Химические свойства протактиния изучались как для весовых количеств Pa^{231} , так и индикаторным методом на изотопе Pa^{233} . Впервые в виде чистых соединений он был выделен в 1927 г. Гроссе [11]. За этим последовал ряд исследований, проведенных главным образом Гроссе и его сотрудниками [12], использовавшими практически чистые соединения протактиния. Большая работа проведена также в Аргонской национальной лаборатории с применением практически чистых соединений протактиния и Pa^{231} , выделенных из природных источников. Интересно отметить, что для синтеза протактиния 231 также возможно использовать ядерные реакции. Облучение иония (Th^{230}) — члена уранового радиоактивного ряда — нейтронами в ядерном реакторе приводит к образованию Pa^{231} согласно следующим реакциям:



Ввиду большой легкости выделения иония из природных источников и относительной легкости отделения Pa^{231} от небольших количеств иония после нейтронного облучения этот способ получения Pa^{231} является более пригодным, чем выделение его из руд. Химия протактиния рассматривается в гл. 5, а его многочисленные искусственные радиоактивные изотопы и некоторые ядерные свойства описываются в гл. 3. Представляется маловероятным, чтобы какой-либо другой изотоп протактиния, кроме Pa^{231} , мог быть выделен и исследован в весовых количествах.

В 1789 г. немецким химиком Клапротом [13] при изучении саксонской смоляной руды был открыт элемент уран. Наименование «уран» этому новому веществу он присвоил в честь открытой Гершелем в 1781 г. планеты Уран. Клапрот, как и два последующих поколения химиков, считал, что им был получен металлический уран, но спустя 50 лет

* Это ограничение вызвано, видимо, наличием радиотория. — Прим. ред.

было доказано, что вещество, полученное Клапротом, в действительности было окислом. В 1896 г. Беккерель [14] впервые на препаратах урана открыл явление радиоактивности — свойство, которое было позднее обнаружено у многих других элементов. Беккерель подверг фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, воздействию флюоресцирующей соли — калийуранилсульфата и заметил, что пластинка потемнела.

Химические свойства урана изучали непрерывно со времени его открытия, в особенности в течение последнего столетия, причем ввиду большой величины периода полураспада урана исследования, разумеется, проводили обычными химическими методами. Результаты этих исследований опубликованы в общедоступной литературе.

Природный уран состоит из смеси трех изотопов, имеющих массовые числа 238, 235 и 234, количества которых соответственно равны 99,28; 0,71; 0,006%. Изотопы U^{238} и U^{234} принадлежат к одному радиоактивному ряду, а поэтому количества этих изотопов в природе определяются соотношением их периодов полураспада. Изотоп U^{235} иного происхождения и имеет очень большое значение, так как его ядро делится на медленных нейтронах. Известно, что значительные количества этого изотопа в чистом виде были получены в системе Манхаттанского проекта во время войны. Его производство в США, а возможно, и в других странах продолжается до настоящего времени. В связи с проблемой производства U^{235} , а также плутония в ряде лабораторий было проведено много работ по главнейшим разделам химии урана. Среди организаций, занимавшихся этими вопросами в США, следует указать Колумбийский университет и ранее связанную с Манхаттанским проектом лабораторию «Карбайд энд карбон кэмикэлс корпорейшн» в Окридже (штат Теннесси); Калифорнийский университет и ранее связанную с ним лабораторию Y-12 электромагнитного разделения в Окридже; колледж штата Айова; «Беттель мемориал институт»; Окридскую национальную лабораторию (ранее Клинтонские лаборатории); Аргонскую национальную лабораторию (ранее Металлургическая лаборатория). Большой вклад в изучение химии урана был также сделан Организацией по исследованию атомной энергии (Англия) и лабораторией в Чок-Ривере (Канада).

Химические свойства урана рассматриваются в гл. 6. Эта глава, помимо работ, опубликованных до 1940 г., охватывает значительную долю сведений, полученных после этого времени в различных лабораториях. Более современные данные столь обширны, что составляют значительную часть всех достоверных сведений о химических свойствах этого элемента. Полный обзор химии урана дан в пятом томе восьмого раздела американской серии работ по ядерной энергии [15]. Обширная информация о природных изотопах, о многих искусственно полученных изотопах и других ядерных свойствах урана дана в гл. 3. Оптические свойства некоторых урановых соединений рассмотрены в гл. 19.

В 1940 г. был открыт первый из трансурановых элементов (элемент 93). До этого времени несколько раз проводились исследования ряда искусственно полученных радиоактивных продуктов, активность которых приписывалась трансурановым элементам. Однако химическое исследование этих продуктов привело к открытию явления деления, а не к открытию трансурановых элементов. В 1934 г. в одной из первоначальных работ Ферми, Амальди, Д'Агостино, Разетти и Сегре [16] в результате облучения урана нейтронами был получен ряд радиоактивных продуктов. На основе химических экспериментов пришлось приписать активность этих продуктов трансурановым элементам. Эксперименты

Гана, Мейтнер и Штрассмана [17], а также других авторов сначала как будто бы подтверждали эту точку зрения; в течение нескольких лет «трансурановые элементы» были предметом многочисленных экспериментальных работ и обсуждений. В 1938 г. Жолио-Кюри и Савич [18] обнаружили продукт с периодом полураспада 3,5 часа с химическими свойствами редкоземельного элемента, но не смогли дать полного истолкования этого удивительного открытия. В начале 1939 г. Ган и Штрассман [19] описали опыты, которыми убедительно было доказано, что эти авторы наблюдали изотопы радиоактивного бария как продукты нейтронного облучения урана. В последующих работах было показано, что практически все радиоактивные вещества, которые принимались раньше за трансурановые элементы, в действительности являются радиоактивными продуктами деления урана. Этих продуктов к настоящему времени идентифицировано более 200.

При исследовании процесса деления Мак-Миллан [20] открыл радиоактивный изотоп с периодом полураспада 2,3 суток. Особенность поведения этого изотопа заключается в том, что его нельзя обнаружить среди продуктов отдачи большой энергии, образующихся, когда уран подвергается делению под действием нейтронов. Эта 2,3-суточная активность, возбуждаемая нейтронами в уране, в дальнейшем была исследована Сегре [21], который нашел, что она обусловлена элементом, имеющим химические свойства, подобные свойствам редкоземельных элементов. Мак-Миллан и Абельсон [22] продолжали исследование радиоактивного продукта с периодом полураспада 2,3 суток и в мае 1940 г. показали, что это дочерний продукт урана-239 (период полураспада 23 мин.), образующегося из урана-238 путем захвата нейтрона. На основе этих данных, а также на основе химических работ Мак-Миллан и Абельсон (Калифорнийский университет) доказали, что 2,3-суточная активность принадлежит изотопу Pu^{239} . Они назвали открытый ими элемент, поскольку он следует за ураном, «нептуний», в полном соответствии с порядком расположения планет в пространстве. Позднее для этого элемента был предложен символ Np [23].

В конце 1940 г. Сиборгом, Мак-Милланом, Кеннеди и Валем [24, 25] в результате бомбардировки урана дейтронами в 60-дюймовом циклотроне (Беркли) был открыт элемент 94. Позднее показано [26], что этот изотоп был Pu^{238} . В начале 1941 г. Кеннеди, Сиборгом, Сегре и Валем [27] в уране, облученном нейтронами, полученными в циклотроне, был открыт наиболее интересный изотоп плутония Pu^{239} . Они присвоили элементу 94 наименование «плутоний», поскольку он следует за ураном и за ранее открытым нептунием, т. е. в том же порядке, в котором расположена и соответствующая планета. Для этого элемента в дальнейшем был предложен символ Pu [23].

Исследование химических и физических свойств плутония продолжается со времени открытия этого элемента. В течение первых полутора лет элемент исследовали в Калифорнийском университете индикаторными методами на изотопе Pu^{238} . Этот изотоп более, чем Pu^{239} , подходит для исследования в индикаторных количествах, так как его более короткий период полураспада при обнаружении его по α -излучению позволяет достичь в несколько сот раз большей чувствительности. Впервые чистый плутоний в виде соединений изотопа Pu^{239} выделили во время войны Кеннингем и Вернер [28] в Металлургической лаборатории Чикагского университета (август 1942 г.) в ультрамикрочколичествах, используя вещество, полученное облучением нейтронами в циклотроне.

Эти и более поздние эксперименты, проведенные многими исследователями на микрограммовых количествах, принципиально отличаются

от экспериментов с индикаторными количествами тем, что их проводили с чистыми соединениями плутония и при концентрациях, применяемых в обычных химических исследованиях. Эксперименты были осуществлены, несмотря на необычайно малые количества вещества, которые имели в своем распоряжении исследователи. При этом работу проводили в чрезвычайно небольших объемах, обычно порядка 10^{-3} мл, с применением специально сконструированных малых капиллярных сосудов, бюреток и т. д., а также чрезвычайно чувствительных ультрамикровесов и специально приспособленных микроскопов. Этим путем были установлены наиболее устойчивые валентные состояния (IV и VI) и измерены растворимости многих наиболее важных соединений плутония. Период полураспада Pu^{239} оказался равным 24 300 годам, что стало основой одного из наилучших методов определения этого изотопа. Был получен металлический плутоний, детально исследованы различные методы его получения и произведена предварительная оценка величин таких физических свойств, как плотность и точка плавления. Проведенные Захариазеном эксперименты по диффракции рентгеновских лучей дали возможность даже при наличии лишь нескольких микрограммов вещества установить точные формулы ряда важных химических соединений плутония. Такие эксперименты проводились в течение примерно полутора лет. Общее количество плутония в это время в лаборатории никогда не превышало нескольких сот микрограммов. Примерно в таком масштабе работа продолжалась до января 1944 г. К этому времени были получены количества плутония, измеряемые миллиграммами. С тех пор исследования продолжались со все возрастающими количествами плутония.

Интересно отметить, что химические заводы, стоявшие много миллионов долларов, были спроектированы и строительство их было начато на основе указанных выше экспериментов с микрограммовыми количествами плутония.

Исследования свойств нептуния продолжали непрерывно с момента его открытия, но размах работ был значительно меньшим, чем при изучении плутония. В течение первых четырех лет исследования проводили индикаторным методом с β -активным изотопом Np^{239} . Работы с чистыми соединениями нептуния (даже в микрограммовых количествах) задержались на значительно более длительное время, чем в случае плутония, из-за отсутствия достаточных количеств подходящего изотопа.

Наиболее подходящим изотопом для исследования химических свойств нептуния является Np^{237} , открытый в 1942 г. Валем и Сиборгом [29]. Этот изотоп со сравнительно большим периодом полураспада, равным $2,20 \cdot 10^6$ лет, испускает α -частицы и очень удобен для исследования химических свойств нептуния. Впервые чистый нептуний в виде соединений изотопа Np^{237} был выделен в июне — июле 1944 г. в количествах от 1 до 50 мкг Магнуссоном и Ляшапелем [30] при опытах с ультрамикрочемностями, проведенных в Металлургической лаборатории. Примерно за год до того Кеннингем [31] сделал попытку выделить чистый нептуний, применяя доступные тогда количества в 2—3 мкг Np^{237} , но конечный продукт оказался недостаточно чистым из-за трудностей, сопровождающих работу с такими ничтожно малыми количествами.

Вслед за проведением работ с микрограммовыми количествами нептуния, при которых, по существу, применялась та же методика, что и описанная выше для плутония, в начале 1945 г. были получены количества Np^{237} порядка нескольких миллиграммов из продуктов, облученных в ядерном реакторе. С того времени при исследованиях с такими количествами были изучены многие свойства нептуния. Эти исследования,

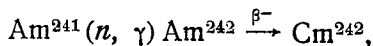
дополненные и подкрепленные аналогией, которую можно было провести в химическом отношении с более доступными элементами плутонием и ураном, позволяют считать нептуний одним из наиболее изученных тяжелых элементов.

Вслед за более ранними исследованиями нептуния и плутония в индикаторных и микроколичествах работы по изучению этих элементов проводили со все возрастающими количествами, которые лучше всего можно охарактеризовать как «полумикроколичества». Исследования основных химических свойств в США проводились в широких масштабах в Аргонской национальной лаборатории, Калифорнийском университете, Окриджской национальной лаборатории и в Лос-Аламосской научной лаборатории; в Канаде — в лаборатории Чок-Ривер; в Англии — в Организации по исследованию атомной энергии в Харвелле; во Франции — в форте Шатильон и, вероятно, еще в других странах. Ряд глав этого тома посвящен обзору результатов этих исследований. Так, гл. 8 — 10 посвящены различным вопросам химии плутония, а гл. 12 — рассмотрению химических свойств нептуния. Специальное рассмотрение оптических свойств соединений плутония включено в гл. 19.

Кроме перечисленных выше изотопов нептуния и плутония, известно еще много других. Радиоактивные свойства и некоторые другие ядерные свойства изотопов нептуния приведены в гл. 11, а изотопов плутония — в гл. 7. Перечисленные главы содержат также описание методов получения этих элементов в больших масштабах.

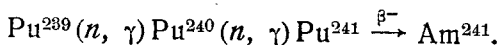
Элемент 96 был открыт летом 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом, Джеймсом и Гиорсо [32] в плутонии, облученном ионами гелия большой энергии, ускоренными в 60-дюймовом циклотроне (Беркли). Массовое число открытого радиоактивного изотопа приняли тогда равным 242, что в дальнейшем и было подтверждено. Этому элементу присвоены наименование «кюри» и символ Cm по аналогии с наименованием гадолиния — редкоземельного элемента с аналогичной электронной структурой [33].

Кюри является последним из трансурановых элементов, который выделен в виде чистых его соединений; выделение произведено Вернером и Перльманом [34] в течение августа — сентября 1947 г. Для этой цели Cm был получен по реакции



которая до настоящего времени является источником получения макроскопических количеств Cm²⁴².

В конце 1944 г. в Металлургической лаборатории Сиборгом, Джемсом, Морганом и Гиорсо [35, 36] был открыт элемент 95. Открытый изотоп имел массовое число 241 и был получен в результате нейтронного облучения плутония в клинтонском и ханфордском уран-графитовых реакторах согласно реакции



Этому элементу были присвоены наименование америций и символ Am по аналогии с имеющим подобную же структуру электронных оболочек редкоземельным элементом европием [33]. Америций в виде чистых соединений впервые выделен в июле — октябре 1945 г. Кенningемом [37]. В настоящее время америций может быть получен по указанной выше реакции в количествах порядка нескольких миллиграммов [36], поэтому его химические свойства можно исследовать достаточно широко, применяя макроскопические количества.

В работах как с индикаторными, так и с макроскопическими количествами были довольно широко исследованы химические свойства америция [Калифорнийский университет, Аргонская национальная лаборатория, Лос-Аламосская научная лаборатория (США) и Чок-Риверская лаборатория (Канада)]. Химические свойства кюрия также явились предметом тщательных исследований, главным образом в Калифорнийском университете. Эта работа описана в гл. 14. Помимо указанных выше изотопов америция и кюрия, в настоящее время известен еще ряд других изотопов, главным образом в результате исследований, проведенных в Калифорнийском университете, Аргонской национальной лаборатории (США) и Чок-Риверской лаборатории (Канада). Радиоактивные и некоторые другие ядерные свойства этих нуклидов, а также методы их получения в больших и малых масштабах рассмотрены в гл. 13.

Первый изотоп элемента с порядковым номером 97 идентифицирован в конце 1949 г. Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом [38, 39] как продукт облучения Am^{241} α -частицами в 60-дюймовом циклотроне Беркли по реакции $\text{Am}^{241}(\alpha, 2n)\text{Bk}^{243}$. Авторы предложили присвоить ему наименование «берклий» в честь города Беркли, подобно наименованию его химического гомолога тербия (порядковый номер 65), произведенному от названия шведского города Йттербю, где впервые были обнаружены редкоземельные минералы. В начале 1950 г. Томпсоном, Стритом, Гиорсо и Сиборгом [40, 41] впервые идентифицирован изотоп элемента с порядковым номером 98 как продукт облучения Sm^{242} α -частицами в 60-дюймовом циклотроне по реакции $\text{Sm}^{242}(\alpha, 2n)\text{Cf}^{244}$. Указанные исследователи предложили для этого элемента наименование «калифорний» в честь штата и университета, где проводилась эта работа. Исследования химических свойств берклия и калифорния производились, разумеется, в индикаторных количествах. Результаты этих исследований описаны в гл. 14, а известные ядерные свойства изотопов данных элементов и методы их получения — в гл. 13.

Глава 17 посвящена краткому сопоставлению свойств всех элементов, рассматриваемых в этом томе, чтобы показать справедливость построения, согласно которому 14 трансаактиниевых элементов образуют семейство, возникающее в результате заполнения подгруппы 5f; для последнего предложено название «семейство актинидов». Поэтому гл. 17 представляет обзор химических свойств этих элементов как членов одного семейства. Представляется совершенно ясным, что эти элементы в значительной степени аналогичны редким землям, и когда, например, происходит заполнение подгруппы 5f наполовину, возникает кюрий, аналогичный гадолинию, а при полном заполнении подгруппы 5f — еще не открытый элемент 103, который должен быть аналогичен лютецию. Однако другая точка зрения, с которой редакторы американского издания не согласны, изложена в гл. 18. Элементы семейства актинидов отличаются от редких земель тем, что они (в особенности первые члены семейства) легко окисляются. Эту отличительную особенность следовало ожидать, если учесть, что энергии связи для обеих электронных подгрупп f различны.

В книге имеется также ряд других глав, которые охватывают данные более общего характера. Радиохимические методы разделения и выделения каждого из этих 10 элементов описаны в гл. 15, а методы радиохимического определения, пригодные именно для этих элементов, — в гл. 16. Кристаллохимия этих элементов рассмотрена в гл. 18. Наконец, деление ряда изотопов этих элементов описано в гл. 20.

Перспективы открытия новых трансурановых элементов рассмотрены в гл. 17. Там же рассмотрено довольно точное, повидимому, вполне спра-

ведливое предсказание их химических свойств. Образование новых трансурановых элементов может быть достигнуто либо бомбардировкой ионами, гораздо более тяжелыми, чем ионы гелия, либо при помощи очень мощных нейтронных потоков. Во многих случаях возможно предсказание [42] радиоактивных свойств как изотопов этих элементов, так и новых изотопов известных уже в настоящее время трансурановых элементов. Можно также с уверенностью сказать, что будущие исследования химических свойств некоторых трансурановых элементов будут облегчены применением более долгоживущих изотопов. Это касается плутония, для исследования которого можно будет использовать Pu^{242} , а, вероятно, также и америция (с применением Am^{243}) и, несомненно, кюрия, для которого такие изотопы, как Cm^{244} , значительно упростят исследования, проводимые с такими большими трудностями в случае использования Cm^{242} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Plutonium Project Record, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
2. Debierne A., Sur une nouvelle matière radioactive, *Compt. rend.*, **129**, 593—595 (1899).
3. Giesel F. O., Ueber Radium und Radioactive Stoffe, *Ber.*, **35**, 3608—3611 (1902).
4. Hagemann F., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 768—771 (1950).
5. Berzelius J. J., Untersuchung eines neuen Minerals und einer darin enthaltenen zuvor unbekannten Erde, *Pogg. Ann.*, **16**, 385 (1829); *Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, **9**, 1 (1829).
6. Curie M., Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium, *Compt. rend.*, **126**, 1101—1103 (1898).
7. Schmidt G. C., *Wied. Ann.*, **65**, 141 (1898).
8. Fajans K., Göhring O. H., Ueber das Uran X_2 — das neue Element der Uranreihe, *Physik. Z.*, **14**, 877—884 (1913); *Naturw.*, **1**, 339 (1913).
9. Hahn O., Meitner L., *Physik. Z.*, **19**, 208—218 (1918); *Naturw.*, **6**, 324 (1918).
10. Soddy F., Cranston J. A., *Nature*, **100**, 498—499 (1918); *Proc. Roy. Soc. London*, **A91**, 384 (1918).
11. Grosse A. V., *Sci. Am.*, **142**, 42—44 (1930).
12. Grosse A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2200 (1934).
13. Klaproth M. H., Chemische Untersuchung des Uranits, einer neuentdeckten metallischen Substanz, *Crell's Ann.*, **12**, 387—403 (1789).
14. Becquerel H., *Compt. rend.*, **122**, 420, 501, 559 (1896).
15. Кац Дж., Рабинович Е., Химия урана, Издательский, 1954.
16. Fermi E., Amaldi E., D'Agostino O., Rasetti F., Segrè E., *Proc. Roy. Soc. London*, **A146**, 483 (1934).
17. Hahn O., Meitner L., Strassmann F., *Ber.*, **69**, 913 (1936).
18. Joliot-Curie I., Savitch P., *Compt. rend.*, **203**, 1943 (1938).
19. Hahn O., Strassmann F., *Naturw.*, **27**, 11 (1939).
20. McMillan E. M., *Phys. Rev.*, **55**, 510 (1939).
21. Segrè E., *Phys. Rev.*, **55**, 1104 (1939).
22. McMillan E. M., Abelson P. H., *Phys. Rev.*, **57**, 1185—1186 (1940).
23. Seaborg G. T., Wahl A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1128—1134 (1948); Paper 1.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
24. Seaborg G. T., McMillan E. M., Kennedy J. W., Wahl A. C., *Phys. Rev.*, **69**, 366 (1946) (submitted Jan. 28, 1941); Paper 1.1a of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
25. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., *Phys. Rev.*, **69**, 367 (1946) (submitted March 7, 1941); Paper 1.1b of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
26. Kennedy J. W., Perlman M. L., Segrè E., Wahl A. C., Paper 1.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
27. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segrè E., Wahl A. C., *Phys. Rev.*, **70**, 555—556 (1946) (submitted May 29, 1941); Paper 1.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
28. Cunningham B. B., Werner L. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1521 (1949); Paper

- 1.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
29. Wahl A. C., Seaborg G. T., Phys. Rev., **73**, 940—941 (1948); Paper 1.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
30. Magnusson L. B., La Chapelle T. J., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3534—3538 (1948); Paper 1.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
31. Cunningham B. B., Report CN-991, Oct. 9, 1943.
32. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A., Paper 22.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
33. Seaborg G. T., Chem. Eng. News, **24**, 1192—1197 (1946).
34. Werner L. B., Perlman I., Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
35. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O., Paper 22.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
36. Ghiorso A., James R. A., Morgan L. O., Seaborg G. T., Phys. Rev., **78**, 472 (1950).
37. Cunningham B. B., Paper 19.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
38. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **77**, 838 (1950).
39. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
40. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **78**, 298 (1950).
41. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 790 (1950).
42. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **77**, 26—50 (1950).

Глава 2

ХИМИЯ АКТИНИЯ

Ф. ГАГЕМАН

ВВЕДЕНИЕ

Через год после открытия радия (1898 г.) Дебьерн [1], работавший в лаборатории Кюри, обнаружил новое радиоактивное вещество в отходах от переработки урановых руд, а именно в той их фракции, которую вместе с торием осаждали аммиаком. Примерно в это же время Гизель [2], работавший независимо, также обнаружил, как ему казалось, новое радиоактивное вещество среди редких земель, полученных из урановой смоляной руды. Это вещество было им названо эманием, поскольку оно испускало короткоживущую эманацию. Через несколько лет, после некоторых сомнений, вызванных присутствием различных количеств радиоактивных примесей, была установлена идентичность обоих этих веществ, и для нового элемента было принято наименование «актиний», первоначально предложенное Дебьерном.

В течение последующих 15 лет радиохимическими исследованиями было точно установлено взаимоотношение между актинием и другими членами актиниевого радиоактивного ряда. Гизель [3] и Годлевский [4] в 1904 г. выделили и идентифицировали актиний X, причем Годлевский показал, что этот изотоп является материнским веществом по отношению к актинону. Ган [5] в 1906 г. идентифицировал радиоактиний, а другими экспериментаторами [6—12] была установлена дальнейшая схема превращения в этом ряду. Болтвуд [13] в 1908 г. показал, что соотношение урана и актиния в урановых минералах примерно постоянно. Это указывает на существование генетической связи между актинием и ураном. В 1911 г. Г. Н. Антонов [14] открыл β -излучающий изотоп тория, уран Y, который он рассматривал как связующее звено между актиниевым и урановым радиоактивными рядами. Дочерний продукт урана Y — протактиний, который является непосредственным материнским веществом по отношению к актинию, был открыт в 1917 г. Ганом и Мейтнер [15] и независимо от них Содди и Кренстоном [16].

Хотя к тому времени последовательность превращений в ряду актиния была хорошо установлена, вопрос о его происхождении оставался в значительной мере нерешенным. В то время не было достаточных данных для решения вопроса, происходит ли актиниевый ряд от радиевого путем ветвления у U^{234} или U^{238} , или он является независимым радиоактивным рядом, берущим свое начало непосредственно от какого-то еще не известного изотопа урана. Справедливость последнего предположения была показана Астоном [17] в 1929 г. Он нашел путем масс-спектрографического анализа, что отношение изотопов с массами 207 и 208 значительно больше в свинце, содержащемся в урановых рудах, чем в обыкновенном свинце. Поскольку конечными продуктами распада в рядах радия и тория являются Pb^{206} и Pb^{208} , свинец с массой 207 должен быть конечным продуктом распада в ряду актиния. Массовые числа всех членов ряда, таким образом, были установлены: для актиния массовое

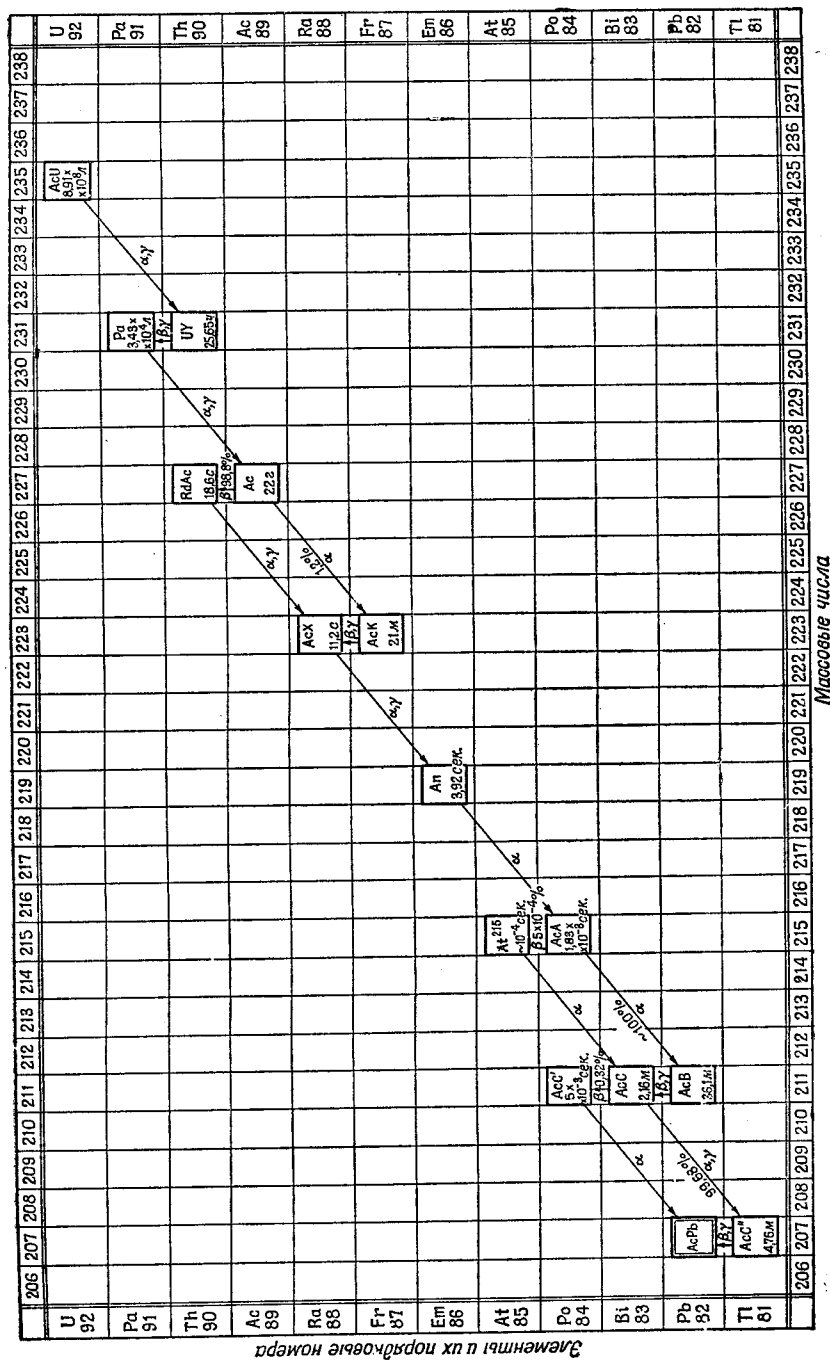


Рис. 1. Схема превращений в радиоактивном ряду актиния $4n+3$.
Буквы после цифр: л — лет; г — год; с — сутки; ч — час; м — минута; сек — секунда.

Энергия излучения, Мэв			Энергия излучения, Мэв			Энергия излучения, Мэв		
частицы			частицы			частицы		
γ-лучи			γ-лучи			γ-лучи		
AcU	4,53 (10%) ^a	0,094—0,386	RdAc	6,03 (19%) ^a	0,050—0,258	AcA	7,37	—
UY	0,30 ^a	0,022—0,230	AcK	1,2	0,090	AcB	8,00	—
Ra ²²⁸	5,04 (11%) ^a	0,034—0,383	AcX	5,86 (слабая интенсивность)	0,144—0,340	AcC	1,39—0,5	0,065—0,829
Ac ²²⁷	0,04 β—98,8% ^a	0,037	An	5,730 (9%) ^a	0,067—0,589	AcC'	6,62 (84%) ^a	—
	4,94 α (1,2%) ^a			6,82 (69%) ^a		AcC''	7,43	—
							1,51	—

^a В этих случаях имеются и другие группы частиц, обладающие иными энергиями. — Прим. ред.

число оказалось равным 227, для протактиния — 231. В 1935 г. Гроссе [18], определяя непосредственно атомный вес протактиния, нашел для него значение $230,6 \pm 0,5$. Долгоживущий родоначальник актиниевого ряда был окончательно установлен в 1935 г., когда Демпстер [19] открыл U^{235} при помощи масс-спектрографа. Содержание этого изотопа в природном уране оказалось меньше 1% содержания U^{238} . Генетическое отношение между членами ряда актиния показано на рис. 1.

ИЗОТОПЫ АКТИНИЯ

Мезоторий 2, изотоп актиния с массовым числом 228, в небольших количествах встречается также в природе. Он был открыт Ганом [20] в 1908 г. в ходе изучения радиоактивного ряда тория. Торий распадается с испусканием α-частиц; при этом образуется изотоп радия, а именно мезоторий 1, который, распадаясь, в свою очередь, испускает β-частицы и образует мезоторий 2. Несмотря на то, что период полураспада мезотория 2 невелик (6,13 часа) [21], этот изотоп часто применялся как индикатор актиния вследствие того, что его β-излучение с энергией 2,0 Мэв [22] является достаточно жестким и легко обнаруживается.

Помимо двух природных изотопов актиния, в последнее время бомбардировкой тория, урана и радия ядерными частицами было искусственно получено еще несколько изотопов этого элемента.

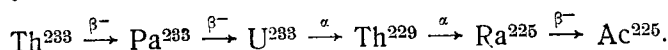
Актиний-230 распадается с испусканием β-частиц и имеет период полураспада менее 1 мин. [23]. Он является продуктом β-распада Ra^{230} , который образуется при бомбардировке тория дейтронами с энергией 180 Мэв в 184-дюймовом циклотроне.

Актиний-229 образуется [24] при облучении нейтронами Ra^{228} ($MsTh_1$) с последующим β-распадом короткоживущего Ra^{229} . Этот же изотоп образуется [23] в результате реакции $Ra^{226}(\alpha, p)Ac^{229}$. Он распадается с испусканием β-частиц и имеет период полураспада, равный 66 мин.

Актиний-226 впервые был обнаружен в веществах, образовавшихся при бомбардировке U^{238} α-частицами в 184-дюймовом циклотроне (Беркли) [25]. Он получается также при бомбардировке тория протонами с энергией 350 Мэв [26]. Этот изотоп имеет период полураспада, равный 29 час. (по неопубликованным данным Стрита), и испускает β-частицы с максимальной энергией 1,17 Мэв [26].

Актиний-225, член искусственно полученного нептуниевоего ряда $4n + 1$, был впервые обнаружен [27, 28] как продукт распада U^{233} .

Облучение тория нейтронами приводит к образованию Th^{233} , при распаде которого, протекающем через указанные ниже последовательные стадии, получается Ac^{225} :



Актиний-225 образуется также при превращении Th^{225} путем электронного захвата [29] и при α -распаде Ra^{229} [30]. Актиний-225 испускает α -частицы с энергией 5,80 Мэв [27, 31] и имеет период полураспада, равный 10 суткам [27, 28].

Актиний-224 образуется при α -распаде Ra^{228} , который получается при облучении тория дейтронами с энергией 80 Мэв в 184-дюймовом циклотроне [29, 32]. Он претерпевает превращение с испусканием α -частицы (около 10%) и с захватом электрона (около 90%); его период полураспада равен 2,9 часа.

Актиний-223 получается подобным образом при α -распаде Ra^{227} , образующегося из тория [29, 32] по реакции ($d, 7n$). Он является α -излучателем и имеет период полураспада, равный 2,2 мин.

Актиний-222 является также короткоживущим α -излучателем, образующимся при α -распаде Ra^{226} , который получается из тория [29, 33] по реакции ($d, 8n$).

Ядерные свойства известных изотопов актиния представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изотопы актиния

Изотоп	Тип излучения	Период полураспада	Энергия излучения, Мэв
Ac^{222}	α	$5,5 \pm 0,5$ сек.	$6,96 \pm 0,05$
Ac^{223}	α (99%); K (1%)	$2,2 \pm 0,1$ мин.	$6,64 \pm 0,02$
Ac^{224}	α ($\sim 10\%$); K ($\sim 90\%$)	$2,9 \pm 0,2$ часа	$6,17 \pm 0,03$
Ac^{225}	α	10,0 суток	5,80
Ac^{226}	β^-	29 ± 2 часа	$1,17 \pm 0,07$
Ac^{227}	α ($1,2\%$); β^- (98,8%)	22 года	$4,94$ (α); $0,04$ (β^-)
$\text{Ac}^{228}(\text{MsTh}_2)$	β^- , γ	6,13 часа	2,0
Ac^{229}	β^-	66 ± 5 мин.	0,9 ^a
Ac^{230}	β^-	< 1 мин.	2,2

^a Предсказанное значение.

ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА Ac^{227}

Бета-излучение. Поскольку дочерним продуктом актиния является изотоп тория — радиоактивный, распад актиния должен происходить с испусканием β -частиц. Однако в течение многих лет не удавалось обнаружить его β -излучения. В 1935 г. Хэл, Либби и Латимер [34] сообщили, что они наблюдали β -частицы актиния при помощи счетчика с тонким окошком и оценили максимальную энергию этих частиц в 220 Кэв. Последующие опыты показали, что энергия β -частиц актиния в действительности значительно меньше указанной выше и что наблюдаемая упомянутыми исследователями активность, повидимому, была обусловлена присутствием продуктов распада актиния. Лекуан и Перей [35] в 1943 г. пытались обнаружить β -излучение актиния при помощи ионизационной камеры низкого давления, в которую непосредственно помещали

образец актиния, очищенный от дочерних продуктов. При этом было обнаружено небольшое число β -частиц, повидимому вторичного происхождения, в интервале энергий от 10 до 20 Кэв, но не замечено никакого первичного излучения. Это показывает, что верхний предел энергии ядерных β -частиц актиния лежит ниже 10 Кэв. При помощи аналогичных приборов доказано [36] наличие β -излучения слабой интенсивности (17 электронов на 100 актов распада), которое по спектральному составу и интенсивности приблизительно соответствует электронам, испускаемым при конверсии γ -излучения с энергией 37 Кэв на *L*- и *M*-уровнях.

В последнее время Фридман и его сотрудники [37] исследовали при помощи двухлинзового магнитного спектрометра β -спектр по существу невесомого образца актиния, только что отделенного от дочерних продуктов. В качестве детектора служил сцинтилляционный счетчик с монокристаллом антрацена. В этих опытах был обнаружен непрерывный β -спектр с максимальной энергией 40,8 Кэв и с многочисленными налагающимися друг на друга конверсионными линиями. Резкий изгиб на диаграмме Кюри около 15 Кэв, возможно, указывает на присутствие β -частиц с более слабой энергией. При продолжении этого исследования с применением в качестве детектора проточного пропорционального счетчика с метаном максимальная энергия в непрерывном спектре β -частиц Ac^{227} была найдена равной 42 Кэв (по неопубликованным данным Аргонской лаборатории).

Гамма-излучение. Лекуан и другие [36—38] исследовали γ -излучение актиния методом поглощения и нашли его состоящим из двух частей: излучения слабой интенсивности (2,2 фотона на 1000 актов распада) с энергией 37 Кэв и излучения, значительно более интенсивного (5 фотонов на 100 актов распада) — с энергией 15 Кэв. Изучение β -спектра актиния 227 при помощи β -спектрометра обнаружило наличие следующих конверсионных линий [37]:

Энергия, Кэв . .	27,7	20,0	16,7	11,0	6,95	5,3
Интенсивность . .	Средняя	Большая				

Наблюдалось также и несколько других линий, но они не указаны выше потому, что положение этих линий или даже самое их существование точно не установлены. До настоящего времени схема распада актиния полностью не выяснена.

Альфа-излучение. Доказательство существования α -ответвления в схеме превращения актиния впервые было получено в 1914 г. Мейером, Гессом и Панетом [39]. Через несколько лет после открытия протактиния возник вопрос, не обусловлена ли в действительности α -активность, отнесенная к актинию, присутствием в качестве загрязнения протактиния, поскольку энергия его α -частиц примерно такая же. Наконец, в 1939 г. Перей [40] выделила продукт α -распада актиния, новый элемент 87^{223} (актиний К), который недавно был назван францием. Доля распадающихся атомов актиния, испускающих α -частицы, найдена равной 1,2% [40—42], энергия α -частиц равна 4,94 Мэв [43—44].

✓ **Период полураспада.** Опубликованные в литературе значения периода полураспада актиния колеблются от 7 до 22 лет. Методы определения этой величины основывались на измерении роста активности дочерних продуктов в очищенных протактиниевых образцах или уменьшения активности актиниевых препаратов после достижения равновесия с дочерними продуктами. Значение периода полураспада актиния, рекомендованное в 1930 г. Международной комиссией радиевых стандартов [21], равно 13,5 года. Однако более поздние и, повидимому, более точные определения показывают, что период полураспада актиния

значительно больше. В 1944 г. Кюри и Буйсьер [45] опубликовали значение, равное 21,7 года, а Голлендер и Лейнингер [46] в 1950 г. — равное $22 \pm 0,3$ года. Оба эти определения были проведены путем непосредственных измерений скорости распада.

Эффективное сечение деления на тепловых нейтронах. Для верхнего предела эффективного сечения деления на тепловых нейтронах было установлено [47] значение $2 \cdot 10^{-24}$ см².

НАХОЖДЕНИЕ АКТИНИЯ В ПРИРОДЕ

Долгоживущий уран-235 — материнское вещество Ac^{227} — находится в природе в количестве, составляющем всего лишь 0,71% содержания U^{238} . Таким образом, хотя актиний встречается во всех урановых рудах, его количество весьма невелико. В 1 т урановой смоляной руды при радиоактивном равновесии содержится около 0,15 мг актиния наряду с 300 мг радия и 225 мг протактиния. Для сравнения укажем также, что количество MsTh_2 , другого естественного изотопа актиния, в равновесии с 1 г тория составляет $5 \cdot 10^{-14}$ г.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА АКТИНИЯ

Из всех известных изотопов актиния только изотоп с массой 227 имеет достаточно большой период полураспада, позволяющий осуществить выделение макроколичеств этого элемента.

Выделение из природных источников. Соединения актиния в чистом виде до настоящего времени не были выделены из природных источников из-за сочетания нескольких неблагоприятных обстоятельств: 1) в урановых рудах актиний встречается только в исключительно небольших количествах, 2) его химические свойства весьма близки к свойствам редкоземельных элементов, которые всегда присутствуют в рудах в значительно больших количествах и 3) обнаружение и количественное определение актиния трудно провести из-за низкой энергии β -излучения.

Актиний путем обычных химических приемов может быть отделен вместе с редкими землями от других элементов, присутствующих в урановых рудах. Поскольку химическое поведение актиния весьма сходно с поведением его низшего гомолога — лантана, для отделения актиния вместе с лантаном от других редкоземельных элементов могут быть использованы дробная кристаллизация или дробное осаждение. Однако отделение этих двух элементов друг от друга при помощи указанных операций оказалось невозможным, хотя некоторое обогащение и было достигнуто. Наиболее концентрированные препараты актиния, которые, как сообщалось, были получены из природных источников, состояли из небольшого количества миллиграммов лантана, содержащих лишь несколько процентов актиния. Наиболее богатые препараты, приготовленные М. Кюри [48], представляли собой 0,053 мг актиния с 5 мг окиси лантана и 0,50 мг актиния с 4 мг окиси лантана. Перей [49] сообщала о получении продукта, содержащего 10 милликюри актиния в 5 мг окиси лантана.

Ниже приводятся наиболее успешно применявшиеся методы обогащения, первый из которых является, повидимому, наилучшим.

1. Дробное осаждение оксалатов из разбавленных азотнокислых растворов [49, 50], при котором актиний концентрируется в маточном растворе.

2. Дробная кристаллизация двойных нитратов разделяемых металлов и аммония [50—52], при которой актиний концентрируется в наименее растворимой фракции.

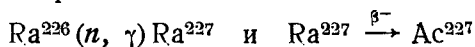
3. Дробная кристаллизация двойных нитратов разделяемых металлов и магния [49, 52], при которой актиний концентрируется в средних фракциях между неодимом и самарием.

4. Дробное осаждение гидроокисей [49, 53, 54]; в этом случае актиний концентрируется в наиболее растворимой фракции.

Разработанный в последнее время метод ионного обмена, который был так успешно применен к разделению редкоземельных элементов [55], является простым приемом выделения актиния в чистом виде. Индикаторные количества актиния были отделены от лантана Мак-Лейном и Петерсоном [56] путем элюирования раствором цитрата аммония из катионообменной смолы амберлит IR-1, а также Янгом и Гайсинским [57] и Янгом [58] из смолы амберлит IR-100. Хотя этот метод еще не опробован на больших количествах двух рассматриваемых элементов, его применение для указанной цели кажется вполне осуществимым. Однако вследствие небольшой распространенности актиния выделение заметных количеств его из природных источников потребует переработки громадных количеств руды.

Другим, помимо урановых руд, природным источником актиния, дающим возможность сравнительно легко выделить этот элемент в чистом виде, является протактиний. Если выделить чистый протактиний и дать ему возможность распадаться в течение достаточно большого периода времени, то продукт его распада — актиний — можно легко выделить в чистом виде без применения трудоемкого метода разделения редких земель. Однако практически протактиний для этой цели непригоден, так как он также имеет лишь небольшую распространенность и для накопления в нем актиния требуется значительный период времени (не говоря уже о трудностях, связанных с выделением протактиния в чистом виде).

Получение из радия. Получение актиния в весовых количествах из каких-либо более распространенных элементов путем ядерного превращения стало возможным с появлением нейтронных потоков высокой интенсивности в урановых ядерных реакторах. Превращение радия в актиний посредством реакций



было впервые продемонстрировано в 1945 г. Петерсоном [59] путем облучения 1 мг радия нейтронами в ядерном реакторе. При этом образовалось такое количество актиния, которое, если принять в расчет 22-летний период полураспада его, для суммарной реакции соответствует эффективному сечению захвата около $12 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Более поздние работы дали для этого эффективного сечения значение $15 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [60]. Промежуточный продукт Ra^{227} , повидимому, имеет период полураспада, приблизительно равный 2 час., и энергию β -частиц в интервале от 0,7 до 1,2 Мэв [61].

Миллиграммовые количества актиния, полученные облучением нейтронами 1 г радия в ядерном реакторе, были впервые выделены в форме практически чистого соединения Гагеманом [60] в 1947 г. Выделение актиния требовало не отделения от редких земель, а только очистку от радия и долгоживущих продуктов распада актиния, т. е. тория, полония, свинца и висмута, химически с ним несходных. Актиний был выделен из водного раствора при контролируемом значении pH экстракцией раствором тиофенкарбонилтрифторацетона в бензоле (подробно об этом см. на стр. 23 и сл.). После трех экстракционных циклов было получено 1,3 мг актиния более чем 95%-ной чистоты. Загрязнениями, обнаруживаемыми спектральным анализом, были только железо, алюминий,

кальций и магний в таких же количествах, как и найденные при параллельных определениях в кислоте, взятой для растворения конечного продукта.

Для выделения актиния из 1 г радия, облученного нейтронами, был также применен метод ионного обмена (стр. 25 и сл.), давший хорошие результаты [62]. Выход актиния составил 1,8 мг, причем полученное вещество было химически чистым, если не считать присутствия следов радия (в количестве, гораздо меньшем 1%) и примесей, обычно содержащихся в применяемой для элюирования азотной кислоте.

ОТДЕЛЕНИЕ АКТИНИЯ ОТ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ *

Отделение актиния вместе с присутствующими наряду с ним редкими землями от других элементов может быть осуществлено посредством обычных методов отделения редких земель, основанных на нерастворимости их оксалатов, фторидов и гидроокисей. Имеется достаточно полное описание этих методов. Отделение актиния вместе с лантаном от других редкоземельных элементов и его обогащение по отношению к лантану путем дробного осаждения или кристаллизации рассмотрены выше. В настоящем разделе будут рассмотрены только те приемы, которые имеют специфическое применение для отделения актиния от других долгоживущих радиоактивных элементов и лантана.

Метод осаждения. Отделение от изотопов тория. *Отделение тиосульфатом* [63]. Торий может быть осажден в виде тиосульфата путем добавления тиосульфата натрия или аммония к очень слабому раствору; актиний при этом остается в растворе. Если в растворе присутствуют только следы короткоживущих изотопов тория, то в качестве носителя добавляют торий или цирконий. Регулирование условий, обеспечивающих полное осаждение, затруднительно, и после однократного осаждения в растворе может оставаться несколько процентов тория. Для предотвращения окклюзии актиния выделяющейся серой раствор не следует чрезмерно нагревать или делать слишком кислым.

Отделение иодноватой кислотой [63]. Торий (или его носитель цирконий) осаждается в виде иодата из почти нейтрального раствора путем добавления иодноватой кислоты, а актиний остается в растворе. Этот метод не обеспечивает надежного отделения, причем количество соосаждающегося актиния может быть заметным в зависимости от условий осаждения [64] (стр. 30).

Отделение перекисью водорода [34, 63]. Наиболее удовлетворительным методом отделения тория от актиния является, повидимому, метод осаждения тория в виде его гидратированной перекиси. К слабому раствору в избытке добавляют перекись водорода; перед фильтрованием осадок вместе с раствором нагревают в течение нескольких минут почти при температуре кипения.

Отделение от изотопов радия. *Отделение аммиаком* [63]. Актиний (или его носители алюминий, железо, редкие земли) можно осадить в виде гидроокиси, причем большая часть радия остается в растворе. Если присутствуют ионы аммония, осаждение актиния проходит неполно, причем некоторая часть радия может оказаться адсорбированной осадком. Для достижения полного разделения обычно бывает необходимо многократное переосаждение. Для предотвращения осаждения карбоната радия раствор аммиака должен быть свободен от карбоната.

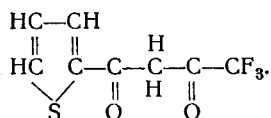
* Дальнейшее обсуждение методов радиохимической очистки актиния см. в гл. 15, стр. 445 и сл.

Отделение хроматом [34, 63]. Радий (или его носитель барий) осаждается без увлечения актиния в виде хромата из кипящего раствора, к которому в качестве буфера добавлен ацетат натрия. Актиний осаждается из растворов при концентрации водородных ионов, меньшей $2 \cdot 10^{-6}$ н.

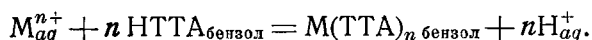
Отделение от активного осадка при помощи сероводорода [63]. Активный осадок, состоящий из изотопов свинца, висмута, таллия и полония, может быть отделен от актиния путем добавления свинцовых или висмутовых солей (или тех и других вместе) и соосаждения на них при действии сероводородом на слабокислые растворы.

Отделение от других радиоактивных изотопов. Полоний можно отделить соосаждением со свинцом, висмутом или другими металлами, сульфиды которых нерастворимы в кислотах, а также электролитически или химическим замещением менее благородными металлами, например серебром, медью или висмутом. Актиний при этом остается в растворе. Если актиний осадить в виде карбоната, гидроокиси или фторида, то актиний К остается в растворе. Протактиний отделяется при осаждении актиния в виде фторида.

Отделение экстрагированием. Экстрагирование раствором тиофенкарбонилтрифторацетона. Тиофенкарбонилтрифторацетон [66], обычно обозначаемый сокращенно ТТА, является фторированным β -дикетоном и имеет следующую структуру:



В своей энольной форме он может реагировать с ионом металла, образуя клешневидное соединение, растворимое в таких неполярных растворителях, как бензол. Реакция может быть записана при помощи уравнения



Константа равновесия для этой реакции при постоянной концентрации ТТА выражается уравнением

$$K = \frac{[\text{M}(\text{ТТА})_n]_{\text{бензол}}}{[\text{M}^{n+}]_{aq}} [\text{H}^{+}]_{aq}^n = K' [\text{H}^{+}]_{aq}^n,$$

где K' — коэффициент извлечения. На рис. 2 показаны кривые зависимости от рН извлечения из водного раствора индикаторных количеств актиния, радия и их долгоживущих продуктов распада [60]. Извлечение производилось равным объемом 0,25 М раствора ТТА в бензоле. При надлежащей концентрации водородных ионов актиний легко может быть полностью отделен от радия и дочерних продуктов, кроме изотопов свинца. Последние легко отделяются осаждением на неактивном свинцовом носителе. Как указывалось выше, этот метод был применен для отделения миллиграммовых количеств актиния от 1 г радия. Он имеет особенное значение для аналитических целей, как быстрый и количественный метод отделения актиния от дочерних радиоактивных веществ. В этом отношении оказалась удовлетворительной следующая методика.

Раствор актиния доводят до кислотности, равной 0,1 н., добавлением минеральной кислоты и в течение нескольких минут энергично перемешивают с двойным объемом 0,25 М раствора ТТА в бензоле. После этого фазам дают разделиться, и бензольный слой, содержащий RdAc и AcS , сливают. К оставшейся водной фазе приливают свежий раствор ТТА, причем рН ее, измеряемый при помощи стеклянного электрода, путем

добавления едкого натра устанавливают равным 5,5—6,0 (высокие концентрации ионов аммония недопустимы). После перемешивания фаз и их последующего расслаивания бензольный раствор сливают в чистый сосуд, причем AsX (и AsK) остаются в водной фазе. Актиний экстрагируют из бензольного раствора половинным объемом 0,1 н. раствора кислоты, после чего бензольный слой отбрасывают. AsB удаляют, добавляя неактивный свинец в количестве 0,5—1 мг на 1 мл раствора и осаждая его сероводородом. Фильтрат содержит актиний, свободный от дочерних продуктов.

Экстрагирование спиртом. Если смесь изотопов актиния, тория и радия в виде сухих нитратов экстрагировать абсолютным этиловым спиртом, то актиний и торий растворяются, а радий остается в осадке [67]. Если указанные изотопы присутствуют лишь в индикатор-

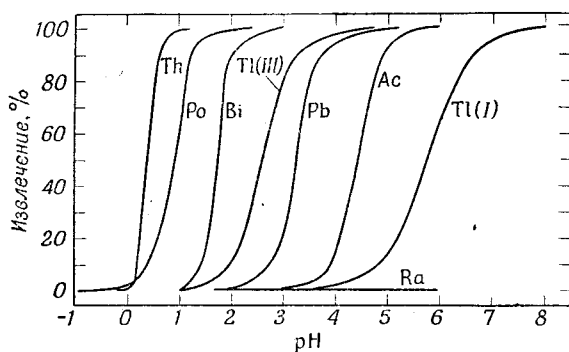


Рис. 2. Влияние pH на извлечение актиния, радия и их дочерних элементов из водного раствора равным объемом 0,25M раствора тиофенкарбонилтрифторацетона в бензоле.

носителей добавляют лантан, торий и барий. При добавлении к спиртовому раствору пиридина торий осаждается в виде пиридиновой комплексной соли, а актиний и большинство активных продуктов его распада (следующих за актиноном) остаются в растворе. Последние могут быть удалены добавлением свинца в качестве носителя и осаждением сульфида свинца.

Этим методом свободный от носителя MsTh_2 может быть выделен из его

материнского вещества — тория, причем в качестве носителя в этом случае лучше использовать не лантан [68], а церий. После удаления активного осадка растворы упаривают досуха и остаток прокаливают. Окись церия растворяют и окисляют окисью серебра, после чего иодноватой кислотой осаждают иодаты церия и серебра. После фильтрования раствор упаривают досуха, остаток прокаливают для удаления избытка иодноватой кислоты, причем остается свободный от носителя MsTh_2 .

Метод ионного обмена. Отделение актиния от лантана. Отделение индикаторных количеств актиния от лантана методом ионного обмена на смолах было рассмотрено выше (стр. 21). На рис. 3 показаны результаты разделения, полученные Мак-Лейном и Петерсоном [56] путем элюирования раствором цитрата аммония из смолы амберлит IR-1. Колонка имела слой смолы (высота 35 см и диаметр 7 мм), состоявший из зерен величиной 20—65 меш. Смола была превращена в аммонийную форму, после чего MsTh_2 и La^{140} , взятые в качестве индикатора, а также неактивный лантан в количестве 2 мг адсорбировались из раствора верхней частью слоя смолы. Активные продукты элюировали 0,25 M раствором цитрата с pH 3,09 при скорости 1,5 мл/мин. После того как большая часть лантана была извлечена, pH раствора цитрата для повышения скорости извлечения актиния увеличивали до 3,76. В ходе разделения через равные промежутки времени отбирали пробы вытекающего раствора, в которых активные продукты идентифицировали путем сравнения наблюдаемой скорости распада с ожидаемой для La^{140} при его периоде полураспада, равном 40 час., и для MsTh_2

с периодом полураспада, равным 6,13 часа. Подобные результаты для MsTh_2 и Ac^{227} были позднее получены французскими исследователями, применявшими смолу IR-100 [57, 58].

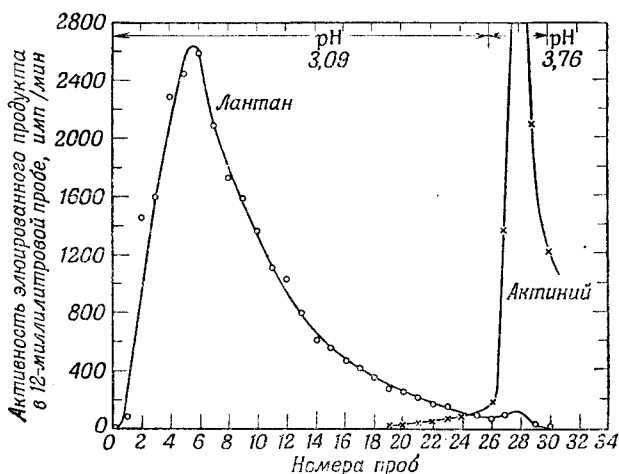


Рис. 3. Элюирование лантана и актиния 0,25M раствором цитрата из смолы амберлит IR-1.

В табл. 2 показано влияние pH на коэффициенты распределения K_d лантана и актиния между смолой даукс-50, взятой в аммонийной форме с зернами 150—200 меш, и 0,25 M раствором цитрата [64].

Отношение коэффициентов распределения, иными словами, фактор разделения [69, 70], служит показателем легкости разделения двух катионов. В случае разделения актиния и лантана на смоле даукс-50 этот фактор весьма велик (>30). Это доказывает, что полное разделение их легко может быть достигнуто, поскольку оно происходит уже при более низких значениях этого фактора, порядка 1,2.

Отделение актиния от радия и дочерних элементов [62, 71]. Когда подлежащие разделению катионы имеют не одинаковую валентность, их способность к адсорбции бывает весьма различна. В этом случае для их разделения могут быть использованы приемы, основанные на простом катионном замещении, а не на полной адсорбции с последующим избирательным элюированием комплексообразующими растворителями. Такой случай имеет место при отделении актиния от радия и его продуктов распада. Актиний может быть отделен адсорбированием из раствора в минеральной кислоте в таких условиях, когда трехвалентный актиний и четырехвалентный торий адсорбируются полностью, а двухвалентные элементы — только частично. При промывании смолы кислотой такой же

Таблица 2
Коэффициенты распределения лантана и актиния как функция pH

pH	Коэффициенты распределения, K_d	
	La	Ac
2,0	2760	—
3,0	190	1990
3,2	85	—
3,3	—	1220
3,4	14	—
3,5	—	500
3,6	5	144
3,8	0	43
4,0	0	18
4,2	0	6,9
4,4	—	2,2
4,6	—	1,0

концентрации двухвалентные катионы полностью удаляются. После этого актиний элюируется кислотой несколько более высокой концентрации, в то время как более прочно адсорбированный торий остается на смоле.

В табл. 3 приведены коэффициенты распределения для актиния, радия и лантана при различных концентрациях азотной кислоты и коэффициенты распределения радия и лантана (как удобного имитатора

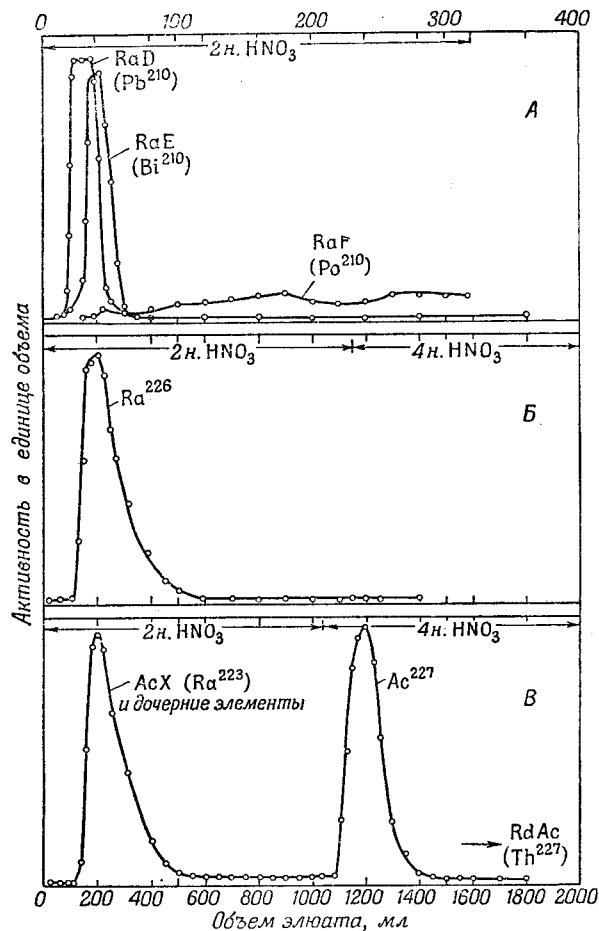


Рис. 4. Отделение актиния в индикаторных количествах. Элюирование из смолы дауэкс-50 азотной кислотой:

А — элюирование RaD , RaE , RaF ; Б — элюирование радия; В — элюирование актиния и дочерних элементов. Верхний ряд цифр означает объем элюирующего раствора, выраженный через свободный объем колонки.

актиния) при различных концентрациях соляной кислоты. Большой фактор разделения получается при использовании азотной кислоты. Добавление иона бария в концентрации до $5 \cdot 10^{-2} M$ снижает значение K_d как для радия, так и для лантана до 50% их первоначального значения, но не изменяет существенно фактора разделения.

Результаты разделения индикаторных количеств элементов в условиях, соответствующих указанным в табл. 3, в колонке со смолой дауэкс-50, взятой в водородной форме (высота слоя 12 см и диаметр 1 см) в виде зерен 150—200 меш, показаны на рис. 4. Рис. 4, А пред-

ставляет кривые элюирования индикаторных количеств RaD, RaE, RaF, введенных в колонку в виде раствора в 100 мл 2 н. HNO_3 , с последующей промывкой 1700 мл 2 н. раствора HNO_3 . Скорость тока равнялась 0,5 мл через 1 см² в минуту. На рис. 4, Б показаны результаты подобного опыта с 1 мг радия, а на рис. 4, В — результаты элюирования Ac^{227} и дочерних элементов. Через колонку были пропущены 150 мл 2 н. раствора HNO_3 , содержащие 1 мкг Ac^{227} и $3 \cdot 10^{-2}$ моля $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, и после них 900 мл 2 н. раствора HNO_3 . Для извлечения актиния элюирующий раствор был затем заменен 4 н. раствором HNO_3 . Изотоп тория RdAc , адсорбирующийся более прочно, чем актиний, при этом остается в смоле. Активный продукт, выходящий из колонки в небольших количествах с элюатом в промежутке между моментами, соответствующими максимальной активности AcX и Ac в элюате, представляет AcX , который непрерывно образуется из Ac и RdAc , адсорбированных смолой.

Таблица 3

Коэффициенты распределения актиния, лантана и радия как функция концентрации кислоты

Кислота	Концентрация, н.	Коэффициент распределения, K_d		
		Ac	La	Ra
HNO_3	5	15	—	—
	4	30	—	—
	3	92	58	10
	2	370	224	40
	1,5	—	566	129
	1,0	∞	2 640	390
	0,5	—	10 000	1530
	0,1	∞	—	—
HCl	3	—	97	79
	2	—	384	210
	1,5	—	965	380
	1,0	—	2 200	980
	0,5	—	4 350	4200

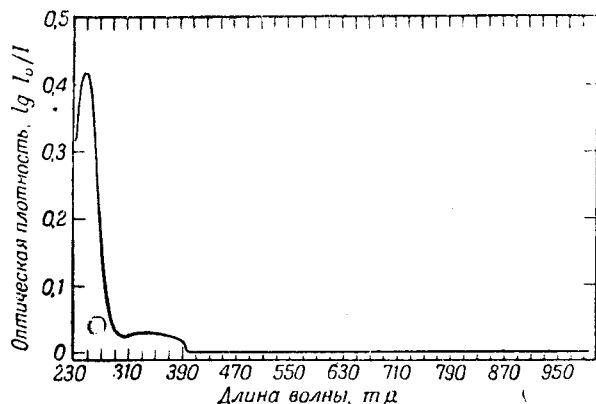
Отделение актиния этим методом от облученного нейтронами радия (1 г) рассмотрено выше.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИНИЯ

Спектр поглощения. Спектр поглощения актиния в 1 М растворе соляной кислоты был исследован при помощи спектрофотометра Бекмана в интервале 230—1000 мμ [64]. Как и следовало ожидать на основании отсутствия окраски у растворов актиния, в области 400—1000 мμ поглощения нет. В интервале 300—400 мμ имеет место слабое поглощение, и явно выраженный пик наблюдается при 250 мμ. Кривая поглощения дана на рис. 5.

Спектр испускания. Искровой спектр испускания актиния в видимой и ультрафиолетовой области был исследован Лебом [48] в 1937 г. Применявшиеся образцы были приготовлены М. Кюри и представляли собой окись лантана, содержащую 1% актиния. Были измерены длины волн, соответствующие семи линиям, приписанным актинию. Существование этих линий было недавно подтверждено, и их перечень значительно

расширен Меггерсом, Фредом и Томкинсом [72], исследовавшими спектр, испускаемый образцом чистого актиния в 1 мг при разряде внутри полого катода, и, кроме того, искровой спектр, испускаемый меньшим образцом. Сравнение интенсивности линий в спектрах этих двух источников позволило отнести отдельные линии к нейтральным атомам или



Р и с. 5. Спектр-поглощения 0,0016М раствора актиния в 1М соляной кислоте.

к одно- и двузарядным ионам. Наиболее интенсивные линии каждого класса приведены в табл. 4. Довольно полный анализ термов был осуществлен для Ас (II), который, как было найдено, напоминает больше У (II), чем La (II) или Sc (II). В частности, f -электрон менее прочно связан у Ас (II), чем у La (II). Полный анализ термов Ас (I) до сего времени не произведен; основным состоянием является $6d7s^2\ ^2D_{1/2, 3/2}$

Таблица 4

Интенсивные линии
в спектре актиния

Класс	Длина волны, Å
Ас (I)	4 179,98
	4 183,12
	6 359,87
	6 691,26
Ас (II)	3 863,11
	4 088,43
	4 168,40
	5 910,87
Ас (III)	3 392,77
	3 467,60

с дублетом при $2231,4\text{ см}^{-1}$.

При помощи приведенного выше анализа термов сверхтонкая структура, обнаруженная Томкинсом, Фредом и Меггерсом [73], была истолкована таким образом, что спин Ac^{227} равен $\frac{3}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$.

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АКТИНИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Общая часть. По своим химическим свойствам актиний, в общем, весьма напоминает лантан, являющийся его низшим гомологом. Когда лантан осаждают из растворов, содержащих актиний, активность, обуславливаемая последним, почти количественно обнаруживается в осадке. При отделении лантана от других элементов вместе с ним отделяется также и актиний; при дробной кристаллизации или осаждении редких земель, актиний концентрируется вместе с лантаном. Нерастворимыми являются такие же соединения актиния, как и лантана, а именно: гидроокись, фторид, оксалат, карбонат, фосфат и фторосиликат. Летучесть различных галогенидов актиния и соответствующих галогенидов

лантана имеет одинаковый порядок величины, и вероятно, что и точки плавления у них сходны. За исключением сульфида, соединения актиния имеют белую окраску; растворы актиния бесцветны. Все чистые соединения актиния, которые были получены и окончательно идентифицированы (стр. 31—33), изоморфны с аналогичными соединениями лантана; актиний в них всегда трехвалентен. Хевеши [74] в 1913 г. на основании измерений скорости диффузии в разбавленном растворе соляной кислоты пришел к заключению, что ион актиния трехвалентен; радиус трехвалентного иона актиния в кристаллах, как было выведено на основании изучения дифракции рентгеновских лучей [75], равен $1,1 \text{ \AA}$. Это значение соизмеримо с ионным радиусом трехвалентного лантана, который равен $1,04 \text{ \AA}$. Среди всех известных трехвалентных катионов эти два иона обладают наибольшими радиусами. Поскольку оба иона имеют электронную конфигурацию инертных газов и их радиусы отличаются всего лишь на $0,06 \text{ \AA}$, следует ожидать сходства их кристаллохимических свойств.

Многие имеющиеся данные свидетельствуют о том, что основной характер у актиния выражен даже сильнее, чем у лантана, наиболее основного редкоземельного элемента. На это указывает, например, то, что при дробной кристаллизации или осаждении может быть достигнуто некоторое обогащение актиния по отношению к лантану, причем актиний накапливается в более основных фракциях. В случае дробной кристаллизации двойных нитратов редких земель и магния, актиний обнаруживает аномальное поведение и концентрируется в средних фракциях между неодимом и самарием [49, 52]. Порядок, в котором увеличивается адсорбционное сродство редких земель к катионообменным смолам, соответствует увеличению основности, увеличению ионных радиусов или уменьшению порядковых номеров. На рис. 6 нанесены в зависимости от pH коэффициенты распределения актиния и некоторых редких земель при адсорбции их сульфированной катионообменной смолой дауэкс-50 из $0,25 \text{ M}$ раствора цитрата аммония. Коэффициент распределения K_d является равновесным отношением доли катионов, адсорбированной 1 г смолы, к доле катионов, остающейся в 1 мл раствора. Более высокое значение K_d (соответствующее большему адсорбционному сродству) для актиния по сравнению с лантаном является указанием на более основный характер актиния. Дальнейшим доказательством того, что актиний является наиболее основным трехвалентным ионом, служит большая трудность гидролиза соединений актиния по сравнению с соответствующими соединениями лантана.

Актиний нельзя электролитически осадить на катоде из водного раствора в виде металла, так как он обладает сильно электроположительным характером. Можно, однако, электролитически осадить индикаторные количества актиния вместе с носителем. Это осаждение, повидимому, не имеет никакой связи с электродным потенциалом актиния. При подходящих условиях (низкая концентрация кислоты, высокая плотность тока и т. п.) из водных растворов можно получить выход актиния от 40 до 80% [77—79]. Плотные пристающие осадки, содержащие актиний, могут быть также получены путем электролиза спиртовых (с добавкой ацетона) растворов лантана и актиния, взятого в индикаторных количествах [80].

Химия индикаторных количеств актиния. Вследствие химического сходства актиния и лантана в качестве носителя для актиния преимущественно используется лантан. При всех методах отделения лантаном почти нацело захватываются индикаторные количества актиния.

Химически несходные элементы в той или иной степени также увлекают актиний. Ниже приводится краткое описание поведения индикаторных количеств актиния в присутствии сравнительно больших концентраций неактивных носителей.

Гидроокиси [65, 81]. Актиний увлекается почти количественно гидроокисями железа, алюминия, иттрия и редких земель. Поскольку гидроокись актиния более растворима, чем гидроокись лантана, необходимо брать достаточное

количество носителя, превышающее, например, 0,1 мг/мл. При высокой концентрации ионов аммония увлекаются меньшие количества актиния.

Карбонаты [81]. Карбонат лантана количественно увлекает актиний из растворов.

Фосфаты [65, 81].

При осаждении из горячих аммонийных растворов актиний почти полностью осаждается вместе с фосфатом лантана. Степень увлечения актиния фосфатом висмута сильно зависит от концентрации азотной кислоты и изменяется от 100 до 3% при увеличении концентрации от 0 до 1 н. Количество актиния, увлекаемого из азотнокислого раствора с концентрацией кислоты 0,1 н., уменьшается от 98 до 20% при возрастании концентрации

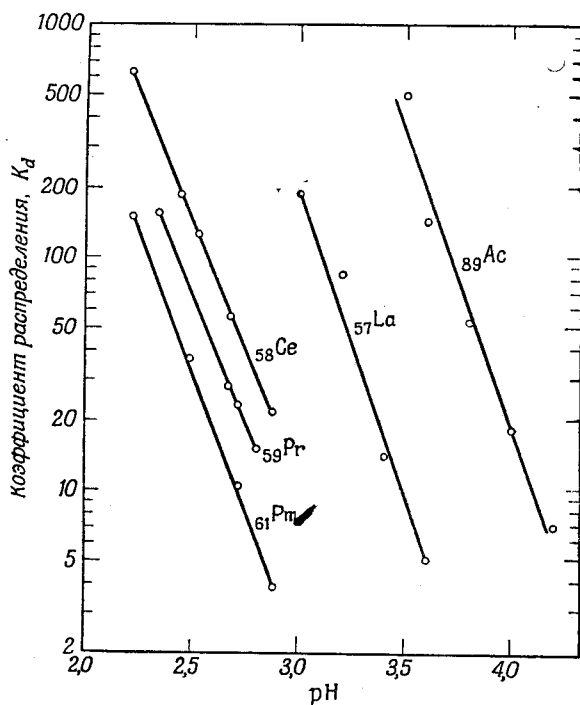


Рис. 6. Влияние pH на коэффициент распределения K_d некоторых редких земель и актиния.

График построен по данным Томпкинса и Мейера [76] и Гагемана [64].

нитрата аммония от 0 до 2 н. Фосфат циркония (в количестве 0,25 мг/мл) уносит из 1 н. раствора азотной кислоты около 1% актиния.

Оксалаты [65, 81]. Из очень слабокислого раствора оксалат лантана количественно увлекает актиний. Фракционирование лантана и актиния, основанное на большей растворимости оксалата актиния, отмечено выше. Актиний осаждается также вместе с оксалатом лантана из растворов в абсолютном этиловом спирте.

Фториды [65, 81]. Избыток плавиковой кислоты почти количественно осаждает актиний вместе с фторидом лантана из азотнокислых растворов с концентрацией кислоты до 5 н. Высокая концентрация солей может в незначительной степени снизить количество увлеченного актиния.

Иодаты [65]. Степень увлечения актиния иодатом циркония (0,1 мг циркония на 1 мл) из азотнокислого раствора с 0,2 н. концентрацией кислоты сильно зависит от избытка иодатных ионов и изменяется от 10 почти до 100% при увеличении концентрации иодатных ионов от 0 до 0,25 н. Нитрат аммония при 7 М его концентрации снижает количество увлеченного актиния приблизительно до 2%. Другие электролиты также снижают захват актиния, но в меньшей степени.

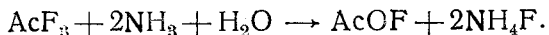
Сульфаты [65, 81]. Сульфат бария всегда увлекает актиний из раствора в заметной степени, а при определенных условиях — почти количественно. При высоких концентрациях лантана последний стремится заместить адсорбируемый актиний. 0,5 мг/мл бария, осаждаемого в виде сульфата из 0,5 н. раствора HNO_3 , увлекают около 95% актиния, взятого в индикаторных количествах, а в присутствии 0,3 мг/мл лантана — только 35% актиния. При осаждении свинца в количестве 1 мг/мл в виде сульфата из 6 н. раствора серной кислоты, содержащего индикаторные количества свободного от носителя актиния, свыше 90% последнего увлекаются осадком.

Не уносится актиний в заметных количествах следующими осадками: перекисями урана и тория, нерастворимыми в кислотах сульфидами, тиосульфатами тория и циркония, хроматом бария ($[\text{H}^+] \geq 2 \cdot 10^{-6}$).

Соединения актиния. Сравнительно недавно актиний был выделен в чистом состоянии [60], что дало возможность непосредственно изучить его химические свойства. Фрид, Гагеман и Захариазен [82], применяя микрометоды, получили и идентифицировали посредством рентгенографического анализа несколько чистых соединений актиния. Приготовление образцов актиния было проведено на небольшом количестве вещества (10 мкг). Такое ограничение было необходимо, чтобы свести до минимума вредное действие на работающих этого сильно радиоактивного вещества и уменьшить потускнение рентгеновских пленок под действием γ -излучения, испускаемого препаратами актиния. Хотя сам актиний испускает только слабое излучение, в образце после его очистки быстро возникает жесткое излучение, обусловленное короткоживущими продуктами распада актиния. Чтобы предотвратить полное маскирование рентгенограмм из-за потускнения пленки, приготовление изучаемых соединений и съемка рентгенограмм производились в пределах 24 час. после отделения актиния от дочерних продуктов. При количестве актиния в образце, превышающем 5—10 мкг, потускнение пленки происходит даже вскоре после приготовления образца. В каждом опыте актиний очищали непосредственно перед началом приготовления образца. В тех случаях, когда это было возможно, исследуемое соединение получали непосредственно в тонкостенном стеклянном или кварцевом капилляре для съемки рентгенограмм, чем достигалось сокращение времени, необходимого для получения образца и его подготовки к съемке.

Фторид. При добавлении плавиковой кислоты к раствору актиния осаждается белый фторид актиния. Высушенный осадок, как показал рентгенографический анализ, представляет собой трифторид актиния AcF_3 , изоморфный с фторидом лантана. То же соединение образуется при обработке гидроокиси актиния фтористым водородом при 700° .

Оксифторид. Частичный гидролиз фторида при высоких температурах ведет к образованию оксифторида актиния AcOF . Если фторид актиния, полученный осаждением плавиковой кислотой, нагревать до 900 — 1000° в присутствии аммиака и паров воды, полученных из раствора аммиака, то протекает следующая реакция:



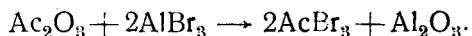
Длительное нагревание фторида актиния на воздухе при температуре до 1000° не дает никакого эффекта, кроме плавления фторида. В противоположность этому, фторид лантана при нагревании на воздухе до 800° превращается в оксифторид лантана.

Хлорид. Хлорид актиния образуется при нагревании сухой гидроокиси актиния или оксалата актиния с парами четыреххлористого углерода. Белый AcCl_3 возгоняется в вакууме при температуре около 950° .

Оксихлорид. При нагревании до 1000° с аммиаком и парами воды, полученными из раствора аммиака, хлорид частично гидролизуется с образованием оксихлорида актиния.

Это же соединение образуется, если прокалывать на воздухе при 1000° гидроокись актиния, осажденную аммиаком из 0,1 н. солянокислого раствора. В этом случае AsOCl может образоваться либо вследствие взаимодействия при нагревании хлорида аммония, увлеченного в осадок, с гидроокисью актиния, либо непосредственно путем его осаждения при нейтрализации солянокислого раствора аммиаком.

Бромид. Бромид актиния AsBr_3 образуется при нагревании до 750° окиси актиния или его оксалата с бромидом алюминия в запаянной трубке:



После отгонки при 400° избытка бромида алюминия, при 800° возгоняется белый AsBr_3 .

Оксибромид. Белый оксибромид актиния AsOBr образуется в случае обработки при 500° бромида актиния аммиаком и парами воды, выделяющимися из раствора аммиака.

Иодид. При нагревании до 500 — 700° окиси или оксалата актиния в закрытом сосуде с иодидом алюминия или иодидом аммония образуется белое соединение актиния, летучее при 700 — 800° . Этот продукт дает сложную, пока еще не расшифрованную рентгенограмму, которая отличается от соответствующей рентгенограммы для лантана. Поскольку при таких же условиях лантан образует триодид лантана, полученное таким образом актиниевое соединение, вероятно, является иодидом AsI_3 , но это соединение не изоморфно с LaI_3 .

Оксиидид. При нагревании иодида актиния до 700° с парами аммиака и воды, выделяющимися из раствора аммиака, образуется белое соединение, повидимому оксиидид актиния AsOI . Его рентгенограмма до настоящего времени не расшифрована, но она отличается от рентгенограммы окиси или иодида актиния и оксиидида лантана.

Гидроокись. Если раствор актиния подщелочить аммиаком или едким натром, выпадает белый студенистый осадок, представляющий, повидимому, гидроокись актиния $\text{As}(\text{OH})_3$. Рентгенограмма высушенного осадка слишком размыта и не поддается расшифровке.

Окись. При прокаливании в кислороде при 1100° оксалата актиния, осажденного из разбавленного азотнокислого раствора, образуется полуторная окись актиния As_2O_3 , изоморфная с полуторными окисями лантана, церия и празеодима.

Сульфид. Темноокрашенный полуторный сульфид актиния As_2S_3 , изоморфный с соответствующим соединением лантана, образуется при нагревании до 1400° оксалата или окиси актиния в графитовом тигле в токе сероводорода, пробарботировавшего через сероуглерод.

Фосфат. Если к 0,003 н. раствору актиния в 0,1 н. соляной кислоте добавить равный объем 1,0 н. раствора однозамещенного фосфата натрия, образуется объемистый белый осадок. Последний после высушивания при 70° оказался, как показывает рентгенограмма, полугидратом фосфата актиния $\text{AsPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, изоморфным с $\text{LaPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Нагревание этого соединения приводит к образованию безводного фосфата актиния, который не изоморфен с LaPO_4 .

Двойной сульфат актиния и калия. При добавлении двукратного объема насыщенного раствора сульфата калия к 0,003 н. раствору актиния в 0,1 н. серной кислоте образуется белый кристалли-

ческий осадок, являющийся, повидимому, двойным сульфатом актиния и калия.

Оксалат. Оксалат актиния почти совершенно нерастворим в нейтральных или щелочных растворах, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах. При добавлении к 0,003 н. раствору актиния в 0,1 н. соляной кислоте равного объема 1 н. раствора оксалата аммония актиний выпадает в осадок почти количественно, в то время как щавелевая кислота в подобных условиях не дает осадка. Растворимость оксалата актиния в 0,1 н. соляной кислоте при 25° оказалась равной приблизительно 0,5 г/л; она была установлена по данным о распределении следов актиния между твердой фазой и раствором в присутствии оксалатов редких земель [83]. Оксалат актиния при наблюдении под микроскопом кажется кристаллическим, но не дает отчетливой рентгенограммы, что, как показывает опыт, является общим свойством сильно радиоактивных катионов в сочетании с органическими анионами.

Рентгенографическое изучение соединений актиния. Рентгенографическое изучение привело к окончательной идентификации девяти различных соединений актиния. Все они являются соединениями трехвалентного актиния и имеют одинаковую кристаллическую структуру с аналогичными соединениями лантана. Размеры элементарных ячеек всех соединений актиния превосходят размеры ячеек соответствующих соединений лантана. Результаты изучения кристаллической структуры соединений актиния даны в табл. 5, в которой приведены также параметры решетки соответствующих соединений лантана с целью показать близкое кристаллохимическое сходство актиния и лантана.

Таблица 5

Кристаллическая структура соединений актиния и лантана [84]

Соединение	Кристаллографическая система	Структурный тип	Параметры решетки, Å		Вычисленная плотность
			a_1	a_2	
AcF ₃	Гексогональная	LaF ₃	4,27 ± 0,01	7,53 ± 0,02	7,88
LaF ₃		LaF ₃	4,140 ± 0,001	7,336 ± 0,001	5,93
AcCl ₃		UCl ₃	7,62 ± 0,02	4,55 ± 0,02	4,81
LaCl ₃		UCl ₃	7,468 ± 0,003	4,366 ± 0,003	3,84
AcBr ₃		UCl ₃	8,06 ± 0,04	4,68 ± 0,02	5,85
LaBr ₃		UCl ₃	7,951 ± 0,003	4,501 ± 0,003	5,07
AcOF	Кубическая	CaF ₂	5,931 ± 0,002		8,28
LaOF		CaF ₂	5,76 ± 0,02		6,00
AcOCl	Тетрагональная	PbFCl	4,24 ± 0,02	7,07 ± 0,03	7,23
LaOCl		PbFCl	4,113 ± 0,003	6,871 ± 0,009	5,41
AcOBr		PbFCl	4,27 ± 0,02	7,40 ± 0,03	7,89
LaOBr		PbFCl	4,147 ± 0,003	7,376 ± 0,012	6,11
Ac ₂ O ₃	Гексагональная	La ₂ O ₃	4,07 ± 0,01	6,29 ± 0,02	9,19
La ₂ O ₃		La ₂ O ₃	3,93 ± 0,01	6,12 ± 0,02	6,57
Ac ₂ S ₃	Кубическая	Ce ₂ S ₃	8,97 ± 0,01		6,75
La ₂ S ₃		Ce ₂ S ₃	8,706 ± 0,001		5,01
AcPO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Гексагональная	LaPO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	7,21 ± 0,02	6,64 ± 0,03	5,48
LaPO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	»	LaPO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	7,081 ± 0,005	6,468 ± 0,008	4,28

ОБНАРУЖЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИНИЯ

Активный может быть идентифицирован и количественно определен по характеристическим линиям его спектра испускания, если имеется достаточно вещества для спектрального анализа. Однако, поскольку обычно имеют дело с весьма небольшими количествами актиния, наиболее

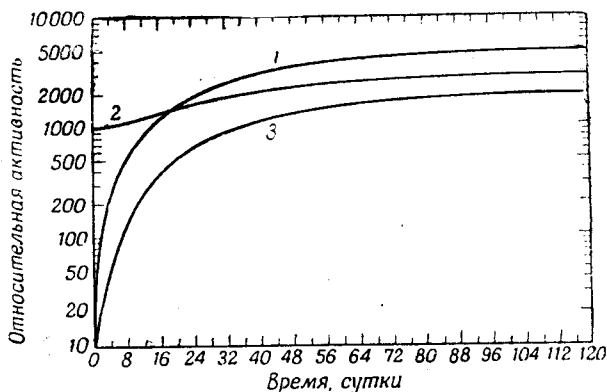


Рис. 7. Вычисленное накопление со временем α - и β -активности в очищенном актинии.

1 — общая α -активность (максимум через 175 суток); 2 — общая β -активность; 3 — жесткая β -активность (общая β -активность за вычетом β -активности актиния).

важные методы его определения основаны на измерениях активности. Излучение самого актиния настолько слабо, что его прямое измерение затруднительно, если только не использовать такие сложные приборы, как β -спектрометр или импульсный анализатор α -частиц. Однако активность продуктов распада актиния, обладающих большими энергиями излучения, легко поддается измерению.

Обнаружение актиния.

Присутствие актиния и его радиохимическая чистота могут быть устано-

влены путем очистки образца от дочерних продуктов и сравнения наблюдаемого накопления активности продуктов распада с вычисленным по известным периодам полураспада. Теоретические кривые накопления α - и β -активности в очищенном актинии приведены на рис. 7.

Более быстрая и надежная идентификация актиния может быть осуществлена путем отделения и идентификации одного из его дочерних

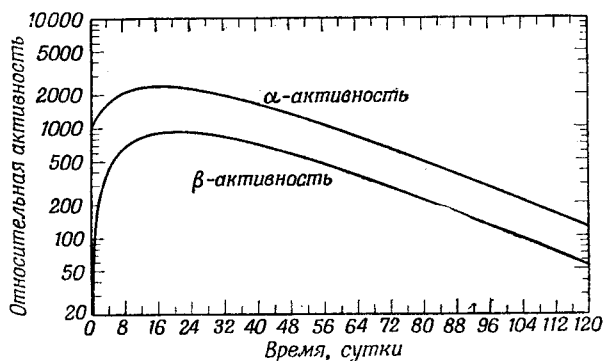


Рис. 8. Вычисленные накопление и спад α - и β -активности в очищенном радиоактивном актинии.

продуктов. В радиоактивном актинии после отделения от актиния и дочерних продуктов обнаруживается накопление активности с достижением максимума через 20 суток, после чего следует ее спад с периодом полураспада 18,6 суток. На рис. 8 изображены вычисленные накопление и спад α - и β -активности для радиоактивного актиния. Актиний X после его выделения распадается с характерным для него периодом полураспада в 11,2 суток. Актинон (период полураспада 3,92 сек.) можно легко отличить от радона (период полураспада 3,83 суток) и торона (период полураспада 54,5 сек.). Актинон может быть легко обнаружен, если в небольшую ионизационную камеру быстро пропускать воздух через раствор, содержащий актиний. После прекращения тока воздуха активность, вызванная актиноном, по истечении минуты полностью исчезает,

обусловленная торонам за это же время уменьшается наполовину, а связанная с наличием радона остается, по существу, неизменной. Другими продуктами распада актиния, по которым его можно идентифицировать, являются AsK (период полураспада 21 мин.), AsB (период полураспада 36,1 мин.) и AsC (период полураспада 2,16 мин.).

Количественное определение актиния. Определение путем измерения общей α -активности. Измерение общей α -активности при точном определении актиния имеет ограниченное применение только для радиохимически чистых образцов, в достаточной степени свободных от неактивных загрязнений, что предотвращает заметное поглощение α -частиц самим образцом. Это определение может быть проведено путем испарения известной части раствора на подходящей подложке, например на платиновом диске, и подсчета α -частиц при помощи стандартного счетчика [60]. Этим методом могут быть измерены исключительно малые количества актиния, поскольку удельная α -активность актиния в равновесии с дочерними продуктами достигает приблизительно $8 \cdot 10^{11}$ распадов в 1 мин. на 1 мг, а упомянутые выше счетчики легко обнаруживают несколько α -распадов в 1 мин. Довольно точная оценка количества актиния может быть произведена путем сравнения экспериментальной и теоретической кривых накопления активности по истечении 1 или 2 недель после отделения актиния, хотя для достижения равновесия между пятью α -излучающими продуктами его распада требуется 5—6 месяцев. Такое сравнение на ранней стадии накопления активности позволяет установить присутствие радиоактивных загрязнений и сделать соответствующую поправку в случае их обнаружения.

Определение путем измерения общей β -активности. Если концентрация актиния достаточна, его количество может быть определено с хорошей точностью путем измерения общей β -активности после достижения равновесия. По методу, применявшемуся в лаборатории Кюри [84], образец с активностью менее 1 милликюри помещали на медный диск и герметически (путем приклеивания) закрывали стеклянной крышкой толщиной около $0,06 \text{ г/см}^2$ для предотвращения улетучивания актинона. Образец помещали на расстоянии (в зависимости от его активности) 5—40 см от цилиндрической ионизационной камеры диаметром 3,5 см, закрытой на конце 0,02-миллиметровой алюминиевой фольгой, после чего измеряли возникающий ионизационный ток. Отношение между измеренным током и активностью образца (выраженной числом распадов в единицу времени) определялось путем измерения отношения силы тока, обусловленного общей α -активностью невесомой пленки активного осадка, к силе тока, обусловленного β -активностью такого же количества активного осадка, помещенного на расстоянии 5 см от камеры. Поскольку число пар ионов, образуемых одной α -частицей AsC , точно известно, сила ионизационного тока может быть выражена через число распадов в единицу времени. В этом приборе, если учесть поправки на поглощение β -частиц самим образцом и стеклянной крышкой, а также на рассеяние подложкой, 0,206 милликюри актиния на расстоянии 5 см от ионизационной камеры вызывает ионизационный ток, равный 1 электростатической единице.

Определение путем измерения общей γ -активности. Для источников актиния с активностью более 1 милликюри определение актиния путем измерения равновесной γ -активности может быть сделано с ошибкой, не превышающей примерно 3% [84]. Образец заправляют в стеклянную трубку, и его активность после прохождения излучения через свинцовый фильтр толщиной 1 см измеряют посредством ионизационной камеры. Измеряя в тех же условиях активность радиевого

эталоны, градуируют прибор непосредственно в миллиграмм-эквивалентах актиния. Прямыми калориметрическими измерениями найдено, что 1 мг-экв актиния соответствует 31 милликюри.

Определение калориметрическим методом. Количество актиния в образце при радиоактивном равновесии с продуктами распада может быть определено с ошибкой не более 1—2% путем непосредственного измерения теплоты, выделяемой образцом в калориметре [84, 85]. Теплота, выделяющаяся при поглощении энергии распада (энергия α -частиц плюс энергия отдачи) всех α -излучающих дочерних продуктов актиния, может быть точно вычислена по известной энергии α -частиц с учетом ветвления в схеме превращения актиния и тонкой структуры α -спектра. Теплота, выделяющаяся при полном поглощении β - и γ -излучений, оказалась равной 10% суммарной энергии α -частиц и энергии отдачи [85]. Зная толщину стенок калориметра и кривую зависимости поглощения β - и γ -излучений от толщины поглощающего слоя, можно вычислить общее количество теплоты, выделяемое в час 1 кюри актиния. Количество теплоты, выделяемое в единицу времени неизвестным количеством продукта, является, таким образом, непосредственной мерой активности актиния в образце.

Определение актиния методом отделения и измерения активности дочерних продуктов. Для всех вышеописанных определений необходимо, чтобы актиний был свободен от радиоактивных загрязнений и находился в равновесии с дочерними продуктами, для достижения которого требуется значительное время. Перей [86] предложила быстрый метод, основанный на отделении продукта распада актиния AsK и измерении его активности. Этот метод может быть использован для определения актиния в присутствии других радиоактивных веществ. Полное определение может быть выполнено в течение нескольких часов с вполне хорошей точностью. Осаждение актиния и редких земель при оставлении AsK в растворе производят карбонатом натрия. Затем осаждением хромата бария удаляют AsX и AsC'' , а для удаления следов актиния, которые могли остаться, осаждают гидроокись лантана. Отфильтрованный раствор затем быстро выпаривают досуха и в сухом остатке определяют β -активность. Количество AsK , имевшееся к начальному моменту времени (момент отделения карбонатного осадка), определяют путем экстраполяции по кривой распада этого изотопа (период полураспада 21 мин.). По этому количеству AsK можно вычислить количество актиния, так как 1,2% его распадающихся атомов испускают α -частицы и образуют AsK .

Измерения актинона применялись главным образом для определения содержания актиния в урановых рудах и минералах [87]. Актинон выделяют из раствора радиоактивного вещества пропусканием через него тока воздуха, причем измеряют либо непосредственно количество актинона, либо отдельно количество активного осадка, получающегося при распаде актинона и собирающегося из воздуха на отрицательно заряженной пластине. Этот метод не годится для точного определения абсолютных количеств актиния.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АКТИНИЯ

Хотя сам актиний является β -излучателем, его следует отнести к числу опасных радиоактивных ядов с высокой удельной α -активностью, наряду с радием и трансураниевыми элементами плутонием, америцием и кюрием, поскольку пять дочерних продуктов актиния, обладающих сравнительно коротким периодом полураспада, испускают α -частицы. Гамиль-

тон [88] изучал метаболические свойства актиния на крысах. Эти свойства оказались почти такими же, как и у редких земель. При этом обнаружилось, что наиболее важной особенностью актиния является его стремление накапливаться и прочно удерживаться в скелете поверхностными слоями костной ткани. Первоначально актиний в значительной степени накапливается в печени, причем скорость его удаления из организма много меньше скорости его радиоактивного распада. Абсорбция актиния из пищеварительного тракта по сравнению с абсорбцией радия незначительна (несколько более 0,05%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Debierne A., *Compt. rend.*, **129**, 593 (1899); **130**, 206 (1900).
2. Giesel F., *Ber.*, **35**, 3608 (1902); **36**, 342 (1903).
3. Giesel F., *Jahrb. Radioakt. u. Elektronik*, **1**, 345 (1904).
4. Godlewsky T., *Phil. Mag.*, **10**, 35 (1905).
5. Hahn O., *Phil. Mag.*, **12**, 244 (1906); **13**, 165 (1907).
6. Brooks H. T., *Phil. Mag.*, **8**, 373 (1904).
7. Bronson H. L., *Am. J. Sci.*, **19**, 185 (1905).
8. Meyer S., Schweidler E., *Wien Ber.*, **114**, 1147 (1905).
9. Левин М., *Physik. Z.*, **7**, 812 (1906).
10. Hahn O., Meitner L., *Physik. Z.*, **9**, 649 (1908).
11. Blanquies L., *Compt. rend.*, **151**, 57 (1910).
12. Marsden E., Perkins P. B., *Phil. Mag.*, **27**, 690 (1914).
13. Boltwood B. B., *Am. J. Sci.*, **25**, 269 (1908).
14. Антонов Г. Н., *Phil. Mag.*, **22**, 419 (1911); **26**, 1058 (1913).
15. Hahn O., Meitner L., *Naturw.*, **6**, 324 (1918); *Physik. Z.*, **19**, 208 (1918).
16. Soddy F., Cranston J. A., *Nature*, **100**, 498 (1918); *Proc. Roy. Soc. London*, **A94**, 384 (1918).
17. Aston F. W., *Nature*, **123**, 313 (1929).
18. Grosse A. V., *Proc. Roy. Soc. London*, **A150**, 368 (1935).
19. Dempster A. J., *Nature*, **136**, 181 (1935).
20. Hahn O., *Physik. Z.*, **9**, 246 (1908).
21. Curie M., Debierne A., Eve A. S., Geiger H., Hahn O., Lind S. C., Meyer S., Rutherford E., Schweidler E., *Revs. Modern Phys.*, **3**, 427 (1931).
22. Feather N., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **34**, 115 (1938).
23. Jenkins W. A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **85**, 758 (1952).
24. Depocas F., Harvey B. G., *Phys. Rev.*, **85**, 499 (1952).
25. Street K., неопубликованные данные, цитируются в *Phys. Rev.*, **78**, 475 (1950).
26. Hall K. L., Templeton D. H., Report UCRL-957, Oct. 20, 1950.
27. Hagemann F., Katzin L. I., Studier M. H., Seaborg G. T., Ghiorso A., *Phys. Rev.*, **72**, 252 (1947); **79**, 435 (1950).
28. English A. C., Cranshaw T. E., Demers P., Harvey J. A., Hincks E. P., Jelley J. V., May A. N., *Phys. Rev.*, **72**, 253 (1947).
29. Meinke W. W., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **75**, 314 (1949); **81**, 782 (1951).
30. Hyde E. K., Studier M. H., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 19.17 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
31. Cranshaw T. E., Harvey J. A., *Can. J. Research*, **26A**, 243 (1948).
32. Ghiorso A., Meinke W. W., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **74**, 695 (1948).
33. Meinke W. W., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **85**, 429 (1952).
34. Hull D. E., Libby W. F., Latimer W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 593, 1650 (1935).
35. Lecoine M., Perey M., *Compt. rend.*, **217**, 106 (1943); *Cahiers phys.*, **1944**, No 20, 58.
36. Lecoine M., Perey M., Riou M., Teillac J., *J. phys. radium*, **11**, 227 (1950).
37. Freedman M., May J., Pairs R., Ramler W., Rusnak M., Report ANL-4380, March 20, 1950.
38. Lecoine M., Perey M., San-Tsiang Tsien, *Compt. rend.*, **217**, 146 (1943); *Cahiers phys.*, **1944**, No 26, 10.
39. Meyer S., Hess V. F., Paneth F., *Wien Ber.*, **123**, 1459 (1914).
40. Perey M., *Compt. rend.*, **208**, 97 (1939); *Journ. phys. radium*, **10**, 435 (1939).
41. Perey M., *J. chim. phys.*, **43**, 155 (1946).

42. Peterson S., Ghiorso A., Paper 19.10 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
43. Gregoire R. G., Perey M., Compt. rend., **225**, 733 (1947).
44. Ghiorso A., Hollander J. M., Perlman I., Report UCRL-151, 1948.
45. Curie I., Bouissières G., Cahiers Phys., **1944**, No 26, 1.
46. Hollander J. M., Leininger R. F., Phys. Rev., **80**, 915 (1950).
47. Peterson S., Ghiorso A., Paper 19.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
48. Lub W. A., J. phys. radium, **8**, 366 (1937).
49. Perey M., J. chim. phys., **43**, 155 (1946).
50. Curie M., Radioactivité, Paris, Herman et Cie, 1935, p. 138.
51. Curie M., J. chim. phys., **27**, 1 (1930).
52. Curie M., Takvorian S., Compt. rend., **193**, 1687 (1934).
53. Yovanovitch D. K., J. chim. phys., **23**, 15 (1926).
54. Perey M., J. chim. phys., **46**, 485 (1949).
55. Tompkins E. R., Khym J. X., Cohn W. E., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2769—2777 (1947).
56. McLane C. K., Peterson S., Paper 19.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
57. Jeng-Tsong Yang, Haissinsky M., Bull. soc. chim. France, **16**, 546 (1949).
58. Jeng-Tsong Yang, J. chim. phys., **47**, 805 (1950).
59. Peterson S., Paper 19.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
60. Hagemann F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 768 (1950).
61. Folger R. L., Seaborg G. T., Report UCRL-264, Jan. 5, 1948.
62. Hagemann F., Andrews H. C., Report ANL-4215, Oct. 18, 1948.
63. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auf., Actinium und Isotope (MsTh_2), System Nummer 40, S. 24—29, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1942.
64. Hagemann F., статья для сборника The Chemistry of the New Elements *.
65. McLane C. K., Peterson S., Paper 19.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
66. Reid J. C., Calvin M., Report MDDC-1405, Aug. 13, 1947.
67. Haissinsky M., Compt. rend., **196**, 1778 (1933).
68. Peterson S., Paper 19.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
69. Kettle B. H., Boyd G. E., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2800 (1947).
70. Mayer S. W., Tompkins E. R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2866 (1947).
71. Andrews H. C., Hagemann F., Report ANL-4176, July 15, 1948.
72. Meggers W. F., Fred M., Tompkins F. S., J. Optical Soc. Am., **41**, 867 (1951).
73. Tompkins F. S., Fred M., Meggers W. F., Phys. Rev., **84**, 168 (1951).
74. Hevesy G., Physik. Z., **14**, 1204 (1913); Phil. Mag., **27**, 591 (1914).
75. Zachariasen W. H., Phys. Rev., **13**, 1104 (1948).
76. Tompkins E. R., Mayer S. W., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2859 (1947).
77. Tödt F., Z. physik. Chem., **113**, 329 (1924).
78. Imre L., Z. physik. Chem. **A153**, 130 (1931).
79. Meitner L., Physik. Z., **12**, 1097 (1911).
80. Cotelie S., Haissinsky M., Compt. rend., **203**, 1644 (1938).
81. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auf., Actinium und Isotope (MsTh_2), System Nummer 40, S. 46—52, 78—81, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1942 **.
82. Fried S., Hagemann F., Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 771 (1950).
83. Hahn O., Applied Radiochemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1936.
84. Lecoins M., Perey M., Pompei A., J. chim. phys., **46**, 158 (1949).
85. Sanielevici A. S., J. chim. phys., **33**, 785 (1936).
86. Perey M., J. chim. phys., **43**, 269 (1946).
87. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Auf., Actinium und Isotope (MsTh_2), System Nummer 40, S. 57—60, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1942.
88. Hamilton J. G., Revs. Modern Phys., **20**, 718 (1948).

* Представлена на собрании отделения физической и неорганической химии Американского химического общества, Сиракузы, 30 июня, 1948.

** Полная сводка литературы по актинию до 1940 г.

Глава 3

ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ УРАНА, ПРОТАКТИНИЯ И ТОРИЯ

Л. КАЦИН

ВВЕДЕНИЕ

В работах, опубликованных до 1943 г., содержатся сведения о следующих природных изотопах: о трёх изотопах урана, двух изотопах протактиния (один из которых имеет два изомерных состояния) и о шести изотопах тория. Помимо этого, сообщалось о искусственно полученных двух изотопах урана, одном изотопе протактиния и одном изотопе тория [1]. В результате секретных работ, проведенных во время второй мировой войны и в последующие за ней годы, список ранее известных изотопов пополнился девятью изотопами урана, семью изотопами протактиния и шестью изотопами тория. Автор настоящей главы задался целью кратко описать ядерные свойства известных изотопов трех рассматриваемых элементов. Автор не пытался дать полное описание хорошо изученных природных изотопов, поскольку основной целью этого обзора являлось подытожить вновь полученные результаты и сопоставить данные, касающиеся природных изотопов и недавно полученных искусственных изотопов.

Периоды полураспада короткоживущих изотопов обычно определяются путем наблюдения за убылью их радиоактивности в течение необходимого для этой цели промежутка времени. Точные определения этим методом периодов полураспада более долгоживущих изотопов практически не осуществимы, и в этом случае постоянную распада приходится определять непосредственно измерением скорости распада взвешенных количеств вещества. Если имеется смесь изотопов, а также и в некоторых других случаях, определение количества изучаемого изотопа может быть осуществлено косвенным методом. Один из таких методов определения количества исследуемого радиоактивного изотопа заключается в измерении количества его известного материнского вещества. Если материнское вещество короткоживущее, можно дать ему распасться полностью. Если материнское вещество долгоживущее, то дочернее вещество после накопления в течение некоторого измеренного времени отделяют различными химическими способами и определяют величину выделенной активности. В некоторых случаях целесообразно внести в качестве индикатора полноты химического отделения другой изотоп (либо более долгоживущий, либо более короткоживущий). Если нужно, для измерения количества того или иного изотопа применяют масс-спектрограф. Подробное описание техники разделения искусственных изотопов изложено в гл. 15.

Энергия излучения измеряется несколькими методами. Энергия β -частиц может быть определена при помощи β -спектрографов или β -спектрометров, пропорциональных счетчиков, по кривым поглощения, сцинтилляционными методами или по траектории в камере Вильсона с магнитным полем. Поскольку различные β -частицы данной энергетической группы обладают различными энергиями и для группы характерным

является статистическое распределение частиц по энергиям, то точное определение спектра β -частиц при помощи камеры Вильсона потребовало бы статистической обработки большого числа траекторий, что является чрезвычайно кропотливой работой. Поскольку величиной, характеризующей энергию β -распада, является максимальная энергия β -частиц, более легкой задачей окажется отбор траекторий, соответствующих частицам наибольшей энергии. Однако статистическим характером распределения определяется то, что найденные значения, вообще говоря, оказываются меньшими, чем максимальная энергия, если не подвергать полученные результаты статистической обработке, чтобы найти максимальную энергию путем экстраполяции. Использование метода кривых поглощения оказывается более простым. В то время как метод камеры Вильсона является «абсолютным», метод поглощения является относительным и связан со сравнительными измерениями β -излучающих изотопов, β -спектр которых известен. Общепринятым методом сравнения является метод, предложенный Физером [2]. Наилучшим абсолютным методом определения β -спектра является β -спектрометрический или спектрографический анализ. Этот метод аналогичен тому, в котором используется камера Вильсона, и заключается в измерении траекторий в магнитном поле; но при использовании источников большой интенсивности с фотографированием или записью счета частиц на выходе спектрограф позволяет получить непосредственно и с большим разрешением статистическое распределение испускаемых частиц по энергиям. Весьма успешно применяется два новых относительных метода: сцинтилляционный и метод пропорционального счетчика. Сцинтилляционный метод заключается в измерении при помощи фотоумножителя флюоресценции, возбужденной излучением. Типичными фосфорами являются иодистый калий с таллием и органические вещества типа антрацена. В пропорциональных счетчиках импульсы ионизационного тока пропорциональны энергии поглощенного излучения.

Бета-спектрографы могут также служить для определения энергии и интенсивности γ -лучей либо по электронам конверсии распадающихся атомов, либо по фотоэлектронам из специально поставленного на пути γ -лучей радиатора. Во многих случаях приблизительное определение энергии γ -лучей производится проще всего по ослаблению потока лучей, прошедших через металлические поглотители, для которых известен коэффициент ослабления как функция энергии γ -квантов. Измерение потока γ -лучей производится при помощи счетчиков Гейгера, электроскопов и других детекторов. Для этой цели применяются также пропорциональные и сцинтилляционные счетчики.

Энергию α -частиц можно определять при помощи α -спектрометров, по траекториям в камере Вильсона, помещенной в магнитном поле, измерением ионизации на всем пробеге, непосредственно сцинтилляционными или пропорциональными счетчиками или путем определения длины пробега. Поскольку группы α -частиц в отличие от β -частиц моноэнергетичны, все эти методы, даже такие, как метод камеры Вильсона, в котором исследуется траектория отдельных частиц, дают довольно точные результаты. При определении энергии по ионизации и по длине пробега обычно в качестве эталона используют α -частицы полония, энергия которых была тщательно определена и равна 5,298 Мэв [3], хотя часто применяются и вторичные эталоны для энергий, заметно отличающихся от этой. Альфа-спектрометрический метод, по существу, является наиболее точным. Хорошая точность достигается также при ионизационных измерениях, в особенности при помощи импульсных анализаторов [4, 5]. Наиболее точные варианты измерений энергий по пробегам зависят от кри-

вой соотношения между энергией и пробегом, которая была определена Голловеем и Ливингстоном [3]. Более детально методы α -измерений разобраны в гл. 16.

Метод толстослойных эмульсий в последнее время дал возможность открыть, что многие α -излучатели, о которых долгое время думали, что они испускают α -частицы одной энергии, вероятно, имеют компоненты, отличающиеся друг от друга на 50—90 Кэв. Это связано с наличием электронов конверсии, обнаруженных методом толстослойных эмульсий в тех случаях, когда γ -лучи соответствующих энергий не были найдены.

Важным свойством тяжелых ядер является самопроизвольное деление. Периоды полураспада для этого процесса находятся в пределах от 10^{18} лет для Th^{232} примерно до 10^7 лет для таких ядер, как Sm^{242} . При измерениях самопроизвольного деления обычно принимают меры предосторожности, чтобы исключить самопоглощение, избыточное испускание α -частиц и внешнее излучение. Ввиду такой малой скорости распада и технических ограничений, связанных с изучением явлений, сопровождающихся испусканием короткопробежных частиц, большинство значений периода полураспада, приведенных для этого процесса, найдено на основании небольшого числа актов деления или часто на основании отсутствия этих актов деления в течение всего эксперимента. В соответствии с этим многие числовые данные о стабильности ядер по отношению к самопроизвольному делению, полученные к настоящему времени, не имеют абсолютного значения, а указывают только порядок величины.

Деление, вызванное медленными нейтронами, является другим важным свойством тяжелых ядер. Известно, что многие ядра с четным значением Z и нечетным A подвергаются делению под действием медленных нейтронов. В этот класс попадают такие изотопы, как Pu^{239} , U^{233} , U^{235} , Th^{229} и Th^{227} . Известно, что другие тяжелые ядра, такие, как U^{238} , Pa^{231} и Th^{232} , подвергаются делению под действием быстрых нейтронов и других бомбардирующих частиц с практическим порогом деления в пределах от нескольких сот киловольт до величины, превышающей тысячу киловольт.

Бомбардировка заряженными частицами (протонами, дейтронами, гелиевыми ионами) являлась важным средством в изучении строения ядер и ядерных превращений. В настоящее время бомбардировка является также лучшим средством синтеза искусственных ядер, которые не могут быть получены путем простого добавления нейтрона. Ряд искусственных ядер, которые здесь описываются, был получен бомбардировкой частицами в циклотроне. В качестве материалов для мишеней при бомбардировке частицами различной энергии служили доступные в макроскопических количествах U^{238} , U^{235} , Pa^{231} и Th^{232} . При этом были накоплены данные, которые позволили в общих чертах представить энергетические соотношения при активации ядер и при ядерных превращениях.

ИЗОТОПЫ УРАНА (табл. 6)

Природные изотопы. Уран-238 (уран I). Это наиболее долгоживущий и наиболее распространенный из изотопов элемента с порядковым номером 92. U^{238} составляет 99,28% природной смеси изотопов урана [6] и является родоначальником радиоактивного ряда $4n + 2$. Его период полураспада близок к $4,50 \cdot 10^9$ лет [4, 6]. Энергия испускаемых U^{238} α -частиц, найденная путем сравнения с энергией α -частиц полония, равна 4,18 Мэв [4], что совпадает с нижним пределом более ранних литературных данных [7—10]. Непосредственным дочерним продуктом U^{238} является $\text{UX}_1(\text{Th}^{234})$. Наличие конверсионных электронов от γ -лучей с

энергией квантов 45—50 Кэв показывает, что около 23% распадов сопровождается испусканием α -частиц меньшей энергии [11—13].

Деление U^{238} происходит на быстрых нейтронах при пороге $1,0 \pm 0,1$ Мэв [14—16]. Наблюдалось также деление под действием фотонов (фотоделение) с порогом $5,08 \pm 0,15$ Мэв [17]. В качестве верхней границы возможного поперечного сечения на медленных нейтронах можно положить $0,001 \cdot 10^{-24}$ см² [18]. Определение периода полураспада по отношению к самопроизвольному делению дало значение $(8,1 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ лет [19]. Поперечное сечение захвата медленных нейтронов равно $2,80 \cdot 10^{-24}$ см² с резонансными уровнями непосредственно выше значения энергии 1 эв [16]. Порог реакции (γ, n) равен 5,97 Мэв [22].

Таблица 6

Радиоактивные свойства изотопов урана

Массовое число	Период полураспада	Характер распада	Энергия, Мэв	γ -Излучение, Кэв	Способ образования
240*	$14,1 \pm 0,2$ часа	β^-	0,36	—	$U^{239}(n, \gamma)$
239	23,5 мин.	β^-	1,22	73—75	$U^{238}(n, \gamma)$
238	$4,50 \cdot 10^9$ лет	α	4,18	45—50	Природный
237	$6,75 \pm 0,01$ суток	β^-	0,245	334, 208, 165, 59	$U^{238}(n, 2n)$ $U^{236}(n, \gamma)$ $U^{238}(d, p, 2n)$ $U^{235}(n, \gamma)$
236	$2,46 \cdot 10^7$ лет	α	4,50	50	$U^{235}(n, \gamma)$
235	$(7,13 \pm 0,17) \cdot 10^8$ лет	α	4,58 ($10,0 \pm 0,5\%$); 4,49 ($2,9 \pm 0,5\%$); 4,40 ($82,9 \pm 0,5\%$); 4,20 ($4,2 \pm 0,5\%$)	386, 289, 184, 143, 94	Природный
234	$(2,475 \pm 0,016) \cdot 10^5$ лет	α	4,76 (74%); 4,71 (26%)	53—55, 93, 118	Природный
233	$1,62 \cdot 10^5$ лет	α	4,82; 4,78; 4,72	43, 56, 99, 310	Распад Ra^{233}
232	70 лет	α	5,31 (69%); 5,25 (31%)	60	Распад Ra^{232}
231	4,2 суток	Электронный захват α ($0,0055\%$)	5,45	400 (?), 76, 64, 51	$Th^{230}(\alpha, 2n)$ $Th^{232}(\alpha, 4n)$ $Ra^{231}(d, n)$ $Ra^{231}(\alpha, p2n)$ $Ra^{231}(d, 2n)$ $Ra^{231}(\alpha, p3n)$
230	$20,8 \pm 0,1$ суток	α	5,85 (77%); 5,78 (23%)		Распад Ra^{230} $Th^{232}(\alpha, 6n)$ $Ra^{231}(d, 3n)$ $Ra^{231}(\alpha, p4n)$ $Th^{232}(\alpha, 7n)$
229	58 ± 3 мин.	Электронный захват (80%) α (20%)	6,42		
228	$9,3 \pm 0,5$ мин.	Электронный захват (20%) α (80%)	6,67		$Th^{232}(\alpha, 8n)$
227	1,3 мин.	α	6,8		$Th^{232}(\alpha, 9n)$

Уран-235 (актиноуран). U^{235} содержится в природном уране в количестве от 0,715 до 0,720% (мол.) [6, 23, 24]. Этот изотоп является родоначальником ряда $4n + 3$ (актиниевый ряд). Сообщались [7, 25, 26] значения энергии α -частиц U^{235} от 4,3 до 4,52 Мэв, но лишь недавно было установлено ([4, 27—29] и согласно частному сообщению Джеффи и Меха), что в процессе его распада испускается больше одной группы α -частиц, но они были замаскированы другими α -частицами природного урана (U^{238} и U^{234}). Согласно частному сообщению Джеффи и Меха, группа α_0 с энергией 4,58 Мэв составляет $10,0 \pm 0,5\%$ испускаемых частиц, группа α_1 с энергией 4,49 Мэв — $2,9 \pm 0,5\%$, главная группа с энергией 4,40 Мэв (см. также [4, 29, 30]) — $82,9 \pm 0,5\%$ и группа α_3 , составляющая 4,2% (см. также [29]) от общего числа α -частиц, обладает энергией 4,20 Мэв. Были обнаружены γ -лучи U^{235} ; энергия их квантов путем измерения поглощения по оценке различных исследователей [27, 28, 31] равна 160—190 Кэв, причем, согласно частному сообщению Бела (1951 г.), был разрешен их спектр и установлены следующие линии: 184, 94, 143, 289 и 386 Кэв. Наличие нескольких менее интенсивных групп α -частиц имеет большое значение при определении периода полураспада U^{235} , так как значения, вычисленные лишь при учете главной группы [4, 30], обнаруженной в природной смеси изотопов, приводят к слишком низкому значению удельной активности и, следовательно, к слишком большому значению периода полураспада. На веществе, по существу изотопически чистом, после введения поправок на присутствие α -активности U^{234} для периода полураспада U^{235} было получено значение $(7,13 \pm 0,17) \cdot 10^8$ лет [6, 32, 33]. Первым дочерним продуктом U^{235} является $Uy(Th^{231})$.

Среди природных ядер ядро U^{235} выделяется тем, что оно делится на медленных нейтронах. Из общего поперечного сечения [34] $645 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ поперечное сечение деления [35] равно $545 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, а $100 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ относится к конкурирующему процессу захвата нейтрона с образованием U^{236} . Процесс рассеяния, который не приводит к ядерной реакции, обладает поперечным сечением $8,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. В процессе деления на каждое ядро, подвергающееся делению, в среднем освобождается $2,5 \pm 0,1$ нейтрона [35]. Деление может также возбуждаться γ -квантами большой энергии. Порог для этого процесса $5,31 \pm 0,25 \text{ Мэв}$ [17]. Период полураспада по отношению к самопроизвольному делению равен $(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^{17}$ лет [19].

Уран-234 (уран II). Этот изотоп обнаружен в природном уране в количестве 0,0058% [6, 36]. По последним определениям, период полураспада равен $(2,475 \pm 0,016) \cdot 10^5$ лет [30, 33, 36], в отличие от найденного ранее значения $2,69 \cdot 10^5$ лет [1, 37]. Энергия α -частиц, испускаемых U^{234} , равна 4,76 Мэв [4, 8, 9]. Материнским веществом этого члена ряда $4n + 2$ является Ux_2 (Pa^{234}). В свою очередь, U^{234} , распадаясь, превращается в ионий (Th^{230}). Была обнаружена группа α -частиц α_1 с более низкой энергией (примерно на 47 Кэв), составляющая в α -спектре приблизительно 26% [38]. Это находится в согласии с сообщением об обнаружении полностью конвертированных γ -квантов с энергией 53—55 Кэв в количестве около 32% ([39] и частное сообщение Бела). Наблюдались также лучи с энергией 93 и 118 Кэв (сообщение Бела), рентгеновские L-лучи и конверсионные электроны [39].

Была установлена верхняя граница для эффективного поперечного сечения деления U^{234} $0,005 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ и $0,65 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [16, 40], а для эффективного поперечного сечения захвата нейтронов сообщалось [16] значение, равное $(72 \pm 10) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Скорость самопроизвольного

деления U^{234} составляет 13 ± 6 делений на 1 г в час, что соответствует периоду полураспада $(2 \pm 1) \cdot 10^{16}$ лет [41].

Искусственные изотопы. У р а н-240. При облучении U^{238} в нейтронном потоке достаточной интенсивности, несмотря на короткий период полураспада и низкую концентрацию промежуточного изотопа [42], возможно образование U^{240} путем последовательных захватов нейтронов, а именно $U^{238}(n, \gamma) U^{239}(n, \gamma) U^{240}$. Период полураспада этого изотопа равен $14,1 \pm 0,2$ часа [43]. Измерение при помощи спектрометра с магнитной линзой дало для максимальной энергии β -спектра значение $0,36 \pm 0,02$ Мэв [43].

У р а н-239. Этот изотоп, обычно получаемый при захвате нейтронов [44] ядром U^{238} , распадается с периодом полураспада 23,5 мин. [45—47], превращаясь в Np^{239} . Максимальная энергия β -частиц равна 1,22 Мэв [46—49]. Можно обнаружить γ -лучи с энергией 73—75 Кэв и соответствующие им электроны конверсии [48, 49]. Этот изотоп был получен в циклотроне при дейтронной бомбардировке урана [50]. По выходу продуктов реакции был определен эффективный поперечник захвата тепловых нейтронов [43], который равен $(21,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-24}$ см².

У р а н-237. Этот изотоп был получен из U^{238} как по реакции $(n, 2n)$ [51, 52], так и по реакции $(d, p2n)$ [53, 54]. По неопубликованным данным Менинга и Бритена, он также образуется путем последовательных захватов нейтронов U^{235} . Из-за значительной внутренней конверсии γ -лучей [55—57] U^{237} обладает сложным спектром излучения, но спектрографические и сцинтилляционные исследования с применением метода совпадений [57] показали, что основная группа β -частиц с максимальной энергией 0,245 Мэв сопровождается каскадно двумя γ -квантами в 208 и 59 Кэв. Наличие γ -квантов с энергией 165 и 334 Кэв, а также и некоторых других малоинтенсивных лучей указывает на еще большую сложность β - и γ -спектров. Согласно литературным данным [56] и частному сообщению Айзенга и Флина, U^{237} распадается с периодом полураспада $6,75 \pm 0,01$ суток, образуя Np^{237} . Его можно рассматривать поэтому как члена искусственного радиоактивного ряда $4n + 1$.

У р а н-236. Этот изотоп урана образуется путем радиационного захвата нейтрона U^{235} , конкурирующего с процессом деления. Он был обнаружен при помощи масс-спектрографа в образцах обогащенного U^{235} , подвергнутых нейтронному облучению [58]. Энергия его α -частиц оказалась равной $4,499 \pm 0,004$ Мэв [59, 60]. Обнаружение конверсионных электронов, соответствующих γ -лучам с энергией 50 Кэв [13], показывает, что около 27% α -частиц должны обладать энергией, меньшей на эту величину. Период полураспада, оцененный по α -излучению и масс-спектральному анализу образцов U^{235} , облученных нейтронами, находится в пределах $(2,39—2,46) \cdot 10^7$ лет [33, 60]. Продуктом распада U^{236} является Th^{232} .

Нет никаких указаний на деление этого изотопа под действием медленных нейтронов. Наблюдалось самопроизвольное деление U^{236} [19], причем наиболее достоверное из измеренных значений его периода полураспада, по неопубликованным данным Джеффи и Гирша, оказалось равным $2 \cdot 10^{16}$ лет.

У р а н-233. U^{233} обычно образуется как конечный продукт цепочки превращений, которая начинается захватом нейтрона торием-232 [61].

Распад этого изотопа урана происходит путем испускания α -частиц с энергией 4,82 Мэв [62], сопровождаемых γ -квантами с энергией 0,040, 0,080 и 0,31 Мэв, конверсионными электронами и рентгеновскими лучами [63]. Период полураспада U^{233} равен $1,62 \cdot 10^5$ лет [64]. В результате распада U^{233} образуется Th^{229} . Этот изотоп является членом искусственного ряда $4n + 1$. Недавно было установлено наличие трех групп α -ча-

стиц, из которых главная составляет 83%, а две другие (15 и 2%) обладают энергиями, соответственно на 43 и 92 Кэв меньшими, в согласии со значениями энергий γ -квантов, равными 43, 56 и 99 Кэв [65, 66].

U^{233} обладает эффективным поперечным сечением деления для тепловых нейтронов, сравнимым [61] с поперечником U^{235} . Порог фотоделения равен $5,18 \pm 0,27$ Мэв [17]. Период полураспада по отношению к самопроизвольному делению превышает $3 \cdot 10^{17}$ лет [19], причем с достаточной достоверностью не наблюдался ни один акт самопроизвольного деления.

Уран-232. Этот изотоп легче всего получается при распаде искусственного Pa^{232} , образуемого при бомбардировке Th^{232} дейтронами [67] или при захвате нейтрона [68] протактинием-231. Он может быть непосредственно получен бомбардировкой Th^{230} ионами гелия, а также при других видах бомбардировок. По частному сообщению Джеффи и Меха, U^{232} , испуская α -частицы с энергией 5,31 Мэв, превращается в Th^{228} (RdTh) из ряда 4n. В данном случае также имеются указания на наличие тонкой структуры. 31% α -частиц имеют энергию, меньшую на 58 Кэв [38], что согласуется с присутствием конверсионных электронов, соответствующих γ -квантам такой же энергии [13]. Оценка периода полураспада U^{232} колеблется в пределах от 30 до 70 лет [67, 70], но, повидимому, правильным является значение, близкое к 70 годам.

Опыты с U^{232} дали значение $83 \cdot 10^{-24}$ см² для поперечного сечения деления на медленных нейтронах [71]. Если принять для периода полураспада значение 70 лет, то на основе трех зарегистрированных актов самопроизвольного деления [19] вычисление периода полураспада по отношению к самопроизвольному делению приводит к значению $8 \cdot 10^{12}$ лет.

Уран-231. Этот изотоп был открыт как продукт бомбардировки Pa^{231} дейтронами с энергией 22 Мэв [72] по реакции ($d, 2n$). U^{231} подвергается главным образом электронному захвату [72], и лишь 0,0055%, по данным Крейна и Перлмана, испускает α -частицы с энергией 5,45 Мэв. Распад сопровождается рентгеновским и, возможно, γ -излучением с энергией квантов 0,4 Мэв [72], 76, 64 и 51 Кэв [73]. Период полураспада равен 4,2 суток.

Как сообщили Томпсон, Осборн и Гиорсо, возможно, что U^{231} подвергается делению на медленных нейтронах.

Уран-230. U^{230} может быть получен при распаде Pa^{230} или непосредственно путем бомбардировки заряженными частицами [72, 74] Th^{232} или Pa^{231} . Период полураспада равен $20,8 \pm 0,1$ суток [74]. Основная группа α -частиц с энергией 5,85 Мэв [74] сопровождается меньшей группой (23% от общего количества) с энергией на 70 Кэв ниже [38]. Продуктом распада является Th^{226} . Цепочка распадов, начатая таким образом, в конце концов пересекает цепь превращений естественного ряда $4n+2$ у RaC'. Эту цепочку обычно называют «протактиниевой цепочкой» по первому ее члену Pa^{230} .

Уран-229. Бомбардировка Th^{232} ионами гелия с энергией 100 Мэв приводит, между прочим, к образованию изотопа урана, испускающего α -частицы с энергией 6,42 Мэв (период полураспада 58 ± 3 мин.). Этот изотоп был идентифицирован как U^{229} [75]. Распад его разветвленный, причем отношение интенсивности ветвей электронного захвата и испускания α -частиц приблизительно равно 4. Продуктом электронного захвата является Pa^{229} , а α -распада — Th^{225} .

Уран-228. При бомбардировке Th^{232} ионами гелия с энергией 120 Мэв образуется также другой изотоп урана, которому было приписано массовое число 228 [75]. Он испускает α -частицы с энергией 6,67 Мэв [76]; его период полураспада $9,3 \pm 0,5$ мин., а отношение интенсивности ветвей электронного захвата и α -распада составляет, повиди-

мому, 0,25 [75]. Таким образом, дочерними продуктами являются Th^{224} и Ra^{228} , образующиеся в отношении 4 : 1.

Уран-227. Имеются данные ([76] и неопубликованная работа Мейнке, Гиорсо и Сиборга), что при бомбардировке Th^{232} ионами гелия с энергией 175 Мэв образуется изотоп урана с периодом полураспада 1,3 мин., которому приписывается массовое число 227. Идентификация произведена на основе измеренного периода полураспада и энергии α -частиц, равной 6,8 Мэв [76]. Дочерним ядром является ядро Th^{223} .

ИЗОТОПЫ ПРОТАКТИНИЯ (табл. 7)

Природные изотопы. Протактиний-234 (уран X_2 и уран Z). Ra^{234} существует в двух изомерных состояниях, которые соответственно называются уран- X_2 и уран-Z [77—80]. Оба являются членами природного радиоактивного ряда $4n + 2$. UX_2 образуется при распаде UX_1 (Th^{234}) и, как было показано, соответствует возбужденному состоянию Ra^{234} [79, 80]. При его распаде испускается β -частица с максимальной энергией 2,32 Мэв [81], в 14 % всех случаев распада испускается β -частица с энергией 1,50 Мэв, сопровождаемая γ -квантом с энергией 817 Кэв [80, 82]. Период полураспада UX_2 составляет $1,175 \pm 0,003$ мин. [83]. В результате распада образуется U^{234} . Вероятно, в 0,15 % актов распада UX_2 испускается γ -квант с энергией 0,394 Мэв вместо β -частицы и образуется изомерное состояние с более низким энергетическим уровнем UZ [79, 80]. UZ , в свою очередь, распадается с периодом полураспада 6,7 часа [78, 84], образуя U^{234} . Были обнаружены две группы β -частиц с энергиями 1,2 и 0,45 Мэв с относительной интенсивностью 1 : 9 и γ -кванты с энергией от 0,75 до 0,85 Мэв [79, 80]. Повидимому, нет никаких оснований для утверждения да-Сильвейра [85] о том, что UX_2 испускает нейтроны с образованием UZ , который поэтому должен иметь массу 233.

Протактиний-231 (протактиний). Этот изотоп встречается совместно с природным ураном в количествах, примерно равных количествам радия [86]. Предшественником Ra^{231} в природных условиях является уран-Y (Th^{231}), в свою очередь, он при распаде образует актиний (Ac^{227}). Эти превращения являются частью цепи распадов ряда $4n + 3$. Ra^{231} может быть получен искусственно при нейтронном облучении иония (Th^{230}) с образованием UY [87]. Последние непосредственные измерения эмиссии α -частиц [88] дают для периода полураспада Ra^{231} значение $3,4 \cdot 10^4$ лет. Прежние значения периода полураспада были получены косвенными методами [89]. Сообщено о наличии γ -квантов в спектре излучения Ra^{231} в 27 [90], 94,9, 294, 323 [91] Кэв, причем последние две линии приблизительно подтверждаются измерениями поглощения [92], обнаруживающими лучи с энергией квантов 310 Кэв. В соответствии с этим γ -спектром была установлена сложность спектра α -излучения [4, 5, 93]. Исследования на α -спектрометре дали следующие результаты для энергий и относительных интенсивностей [94]: 5,042 Мэв — 11 %; 5,002 Мэв — 47 %; 4,938 Мэв — 25 %; 4,838 Мэв — 3 %; 4,720 Мэв — 11 % и 4,660 Мэв — от 1 до 3 %.

Протактиний обладает явным порогом для деления под действием нейтронов при энергии 370 Кэв [14, 16], но вместе с тем сообщалось также о поперечнике деления на медленных нейтронах, равном $0,01 \cdot 10^{-24}$ см [95]. Период полураспада самопроизвольного деления был определен в $5,0 \cdot 10^{15}$ лет [19]. Определение основано на 11 актах деления, зарегистрированных за время наблюдения. Это значение может служить нижней границей для периода полураспада деления. Поперечное

сечение захвата медленных нейтронов для этого изотопа близко к величине $293 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [96].

Таблица 7

Радиоактивные свойства изотопов протактиния

Массовое число	Период полураспада	Характер распада	Энергия, Мэв	γ-Излучение, Кэв	Способ образования
235	23,7 мин.	β^-	1,4		Распад Th^{235} $\text{U}^{238} (p, \alpha)$ $\text{U}^{238} (d, \alpha n)$
234	$1,175 \pm 0,003$ мин.	β^- (99,85%) Изомерный переход (0,15%)	2,32; 1,50	817 394 (0,15%)	Природный
	6,7 часа	β^-	1,2; 0,45	750—850	Изомерный переход
233	27,4 суток	β^-	∞ 0,53, 0,2	29—416,4	Распад Th^{233} $\text{Th}^{232} (d, n)$ $\text{Th}^{232} (\alpha, p2n)$
232	1,32 суток	β^-	0,3	230, 1050	$\text{Pa}^{231} (n, \gamma)$, $\text{Pa}^{231} (d, p)$, $\text{Th}^{232} (d, 2n)$, $\text{Th}^{232} (\alpha, p3n)$
231	$3,4 \cdot 10^4$ лет	α	5,042(11%); 5,002(47%); 4,938(25%); 4,838 (3%); 4,720 (11%); 4,660 (1—3%)	27, 94,9 294, 323	Природный
230	17 суток	Электронный захват (91%) β^- (9%) α ($\sim 0,003\%$)	$\sim 0,43$	940	$\text{Th}^{232} (d, 4n)$ $\text{Th}^{232} (\alpha, p5n)$ $\text{Th}^{230} (d, 2n)$ $\text{Pa}^{231} (d, p2n)$, $\text{Pa}^{231} (\alpha, \alpha n)$ $\text{U}^{233} (d, \alpha n)$ $\text{Th}^{230} (d, 3n)$
229	$1,4 \pm 0,4$ суток	Электронный захват (99%) α (0,25%)	5,69		Распад U^{228}
228	22 ± 1 часа	Электронный захват (98%) α (2%)	6,09 (75%); 5,85 (25%)		$\text{Th}^{232} (d, 4n)$
227	$38,3 \pm 0,3$ мин.	Электронный захват (15%) α (85%)	6,46		Распад Np^{23} $\text{Th} (d, 7n)$ $\text{U} (\alpha, \alpha p7n)$
226	$1,8 \pm 0,2$ мин.	α	6,81		$\text{Th}^{232} (\alpha, p9n)$

Искусственные изотопы. Протактиний-235. Бомбардировка U^{238} протонами с энергией 9,5 Мэв или дейтронами с энергией 19 Мэв привела к образованию β -активного протактиния с периодом полураспада 23,7 мин. [97] и максимальной энергией β -частиц около 1,4 Мэв [97]. Идентификация этой активности [97] с Pa^{235} подтверждается тем, что то же самое вещество получается при облучении концентрата UX_2

(Th^{234}) в мощном потоке медленных нейтронов [98]. Продукт распада этого изотопа U^{235} обладает слишком большим периодом полураспада, чтобы его можно было обнаружить.

Протактиний-233. Pa^{233} — член искусственного ряда $4n + 1$, следующий непосредственно за Np^{237} . Этот изотоп элемента с порядковым номером 91 был впервые получен путем облучения нейтронами Th^{232} с последующим превращением первичного продукта в изотоп протактиния [99—101]. Он получается также (через Th^{233}) по реакции $\text{Th}^{232}(d, p)$ и при различных видах бомбардировки в циклотроне. Излучение его сложно. На каждую ядерную β -частицу (максимальная энергия 0,2 Мэв [102—104]), повидимому, приходится 0,25 конверсионного электрона [105], с появлением которого связано наличие, по крайней мере, 46 конверсионных линий и трех линий электронов Оже, которые возникают при конверсии 13 γ -квантов в энергетическом интервале 29 — 416,4 Кэв [104]. Есть доказательства наличия еще одной группы β -частиц с максимальной энергией 530 Кэв [106, 107] и, вероятно, с еще более сложным характером спектра [107]. Нужно указать, что в оболочке L_{III} не обнаружено конверсии, хотя отмечены линии, соответствующие всем остальным переходам [104]. Период полураспада этого изотопа равен 27,4 суток [100].

Эксперименты с количествами Pa^{233} в несколько микрограммов показали, что верхним пределом для возможного эффективного поперечного сечения деления под действием медленных нейтронов является $1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [108], а период полураспада по отношению к самопроизвольному делению не меньше 10^{13} лет [108]. Поперечное сечение захвата медленных нейтронов определено косвенным путем по количеству U^{234} , образованного в U^{233} при облучении Th^{232} медленными нейтронами; оно оказалось равным $(37 \pm 14) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [109].

Протактиний-232. Pa^{232} образуется за счет реакции $(d, 2n)$ при бомбардировке тория дейтронами [67], при захвате нейтронов [68] ядрами Pa^{231} и при различных циклотронных бомбардировках. Он испускает [110] β -частицы (0,28 Мэв) и γ -лучи (0,23 и 1,05 Мэв), превращаясь с периодом полураспада 1,32 суток (31,7 часа) [111] в U^{232} . По неопубликованным данным Гиорсо, Стадиера и Гайда, эффективное поперечное сечение по отношению к медленным нейтронам для процессов деления равно $700 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, а для захвата нейтронов $(40^{+40}_{-20}) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [96].

Протактиний-230. Pa^{230} был получен путем бомбардировки Th^{232} дейтронами в 22 Мэв [74] и ионами гелия в 44 Мэв. Измерения показывают [72], что Pa^{230} испускает β -частицы с максимальной энергией приблизительно 0,43 Мэв и γ -лучи с энергией квантов 0,94 Мэв. Период полураспада этого изотопа равен 17 суткам, причем отношение числа электронов захвата к числу испускаемых β -частиц приблизительно равно 11 [74]. При β -распаде образуется ядро U^{230} . Дальнейший ряд превращений приводит к образованию длинной боковой ветви ряда $4n + 2$, которую называют по первому члену Pa^{230} протактиниевым рядом. Продуктом электронного захвата является долгоживущий ионий (Th^{230}). Небольшая часть Pa^{230} , соответствующая парциальному периоду полураспада 1400 лет [97], путем испускания α -частиц превращается в Ac^{226} .

По неопубликованным данным Гиорсо, Стадиера и Гайда, эффективное поперечное сечение Pa^{230} по отношению к медленным нейтронам оценивается равным $1500 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Протактиний-229. Имеются доказательства [69], что при бомбардировке Th^{230} дейтронами с энергией в 22 Мэв образуется изотоп Pa^{229} по реакции $(d, 3n)$. Как сообщили Мейнке, Гиорсо и Сиборг, он испускает α -частицы с энергией 5,69 Мэв и распадается с периодом полураспада $1,4 \pm 0,4$ суток [69]. Ожидается [69], что превращение путем

электронного захвата с образованием Th^{229} [69] также имеет место. Есть основания считать, что оно составляет 99,75% всех распадов (частное сообщение Мейнке, Гиорсо и Сиборга). Изотопическая идентификация произведена по дочернему веществу Ac^{225} , который является уже исследованным членом искусственного радиоактивного ряда $4n+1$ [112, 113].

Протактиний-228. В разветвленном распаде U^{228} , образующегося при бомбардировке Th^{232} ионами гелия с энергией 120 Мэв [75], Pa^{228} получается как продукт электронного захвата. Он распадается с периодом полураспада 22 ± 1 час, испуская α -частицы с энергией 6,09 Мэв (75%) и 5,85 Мэв (25%) [76]. Он может быть получен непосредственно при воздействии на Th^{232} дейтронами большой энергии. Полагают, что испускание α -частиц происходит лишь в 2% всех распадов, а 98% всех ядер путем электронного захвата превращаются в $\text{Th}^{228}(\text{RdTh})$.

Протактиний-227. Pa^{227} получается при распаде Np^{231} путем испускания α -частиц [114] и при действии дейтронов или ионов гелия большой энергии на торий или уран [75]. Его период полураспада равен 38,3 мин. [76]. В основном при распаде испускаются α -частицы с энергией 6,46 Мэв и образуется Ac^{223} , а электронный захват (15%) приводит к образованию $\text{Th}^{227}(\text{RdAc})$.

Протактиний-226. При действии ионов гелия с энергией 150 Мэв на Th^{232} образуется в числе других ядер изотоп протактиния, который испускает α -частицы с энергией 6,81 Мэв и превращается с периодом полураспада $1,8 \pm 0,2$ мин. [75, 76] в Ac^{222} . Эта активность была приписана Pa^{226} .

ИЗОТОПЫ ТОРИЯ (табл. 8)

Природные изотопы. Торий-234 (уран X_1). Член естественного радиоактивного ряда $4n+2$ UX_1 образуется при распаде U^{238} . Бета-распад с периодом полураспада 24,1 суток [115, 116] приводит к образованию $\text{Pa}^{234}(\text{UX}_2)$.

Th^{234} испускает также малоинтенсивное [117, 118] электромагнитное излучение с энергией 90,4 Кэв [82], которое идентифицировано по электронам конверсии [82]. Бета-спектр Th^{234} сложный, 56% соответствует максимальной энергии 192 Кэв, а 44% — максимальной энергии 104 Кэв [82, 119, 120, 172]. В пределах точности эксперимента это согласуется со значением энергии γ -квантов, в значительной степени конвертированных.

Найдено, что эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для Th^{234} равно $1,8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [98].

Торий-232. Этот изотоп тория, содержащийся в значительных количествах в таких минералах, как монацит и торит, является наиболее долгоживущим из изотопов тория (период полураспада $1,39 \cdot 10^{10}$ лет) [121] и распадается с испусканием α -частиц. Энергия α -частиц по последним измерениям, основанным на анализе ионизационных импульсов, составляет 3,98 Мэв [122]. Это значение меньше того, которое было получено на основании более ранних ионизационных измерений [123], но находится в большем согласии с данными, полученными при помощи камеры Вильсона [124] и метода плеохроических колец [10]. Около 24% α -частиц сопровождается, повидимому, почти полностью конвертированными [13] γ -квантами с энергией примерно 55 Кэв. Th^{232} является родоначальником радиоактивного ряда $4n$. Непосредственным продуктом его распада является Ra^{228} (мезоторий I).

Th^{232} подвергается делению под действием быстрых нейтронов с порогом энергии $1,10 \pm 0,05$ Мэв [14—16]. Кинетическая энергия оскол-

ков деления оценена равной 135 ± 10 Мэв [125]. Порог энергии для деления под действием γ -квантов большой энергии равен $5,40 \pm 0,22$ Мэв [17], причем выход реакции деления для всех энергий примерно в два раза меньше, чем у урана [126], а средняя кинетическая энергия, освобождаемая при делении, равна 124 Мэв [127]. Установлена верхняя граница для возможного значения поперечного сечения деления под действием тепловых нейтронов, равная $0,00002 \cdot 10^{-24}$ см² [95]. Для самопроизвольного деления был найден период полураспада, равный $1,4 \cdot 10^{18}$ лет [19]. Поперечник захвата медленных нейтронов примерно равен $6,8 \cdot 10^{-24}$ см² [128, 129] при наличии некоторого резонансного захвата [16, 130]. Порог деления γ , n реакции равен 6,35 Мэв [131].

Таблица 8

Радиоактивные свойства изотопов тория

Массовое число	Период полураспада	Характер распада	Энергия, Мэв	γ -Излучение, Кэв	Способ образования
235	Короткий	β^-			Th ²³⁴ (n , γ)
234	24,10 суток	β^-	0,192; 0,104	90	Природный
233	23,3 мин.	β^-	1,23	98, 172, 350, 448, 662	Th ²³² (n , γ) Th ²³² (d , p) Природный
232	$1,39 \cdot 10^{10}$ лет	α	3,98	55	Природный
231	$25,6 \pm 0,1$ часа	β^-	0,302; 0,216; 0,094	9 значений энергии	»
					Th ²³⁰ (n , γ) Th ²³² (n , $2n$)
230	$8,1 \cdot 10^4$ лет	α	4,68; 4,61; 4,47; 4,43	68—255	Природный
229	7340 ± 160 лет	α	5,02 (10 ⁰ /о); 4,94 (20 ⁰ /о); 4,85 (70 ⁰ /о)	Мягкое	Распад U ²³³
228	1,89 года	α	5,420 ($\sim 75^0$ /о); 5,335 ($\sim 25^0$ /о)	85	Природный
227	18,6 суток	α	6,030—5,651	50—300	»
226	30,9 мин.	α	6,30 (78 ⁰ /о); 6,19 (22 ⁰ /о)		Распад U ²³⁰
225	$8,0 \pm 0,5$ мин.	Электронный захват (10 ⁰ /о) α (90 ⁰ /о)	6,57		» U ²²⁹
224	Короткий	α	7,13		» U ²²⁸
223	»	α	7,55		» U ²²⁷

Торий-231 (уран-У). Th²³¹ образуется в природе как продукт распада U²³⁵ и является поэтому членом радиоактивного ряда $4n + 3$. Он распадается с периодом полураспада $25,6 \pm 0,1$ часа [132]. Последние исследования, проведенные на искусственно полученных веществах при помощи β -спектрографа [133], показывают, что распад Th²³¹ более сложен, чем это было принято считать на основании более ранних исследований [132—135]. Обнаружены три группы β -частиц: 44% с максимальной энергией 302 Кэв, 11% с максимальной энергией 216 Кэв и 45% с максимальной энергией 94 Кэв. В образующемся ядре Ra²³¹ обнаруживается 4 состояния возбуждения, из которых испускается 9 γ -квантов. Общая энергия распада составляет 324 Кэв [133]. УУ был получен искус-

ственно как по реакции $\text{Th}^{232}(n, 2n)$ [136], так и путем нейтронного захвата ионием (Th^{230}) [87].

Торий-230 (ионий). Ионий является членом встречающегося в природе ряда радиоактивных ядер $4n + 2$ и образуется при распаде U^{234} . Он испускает α -частицы с энергией около 4,65 Мэв [4, 137] и обладает периодом полураспада $8,1 \cdot 10^4$ лет [138, 139].

Исследование при помощи α -спектрографа показывает, что излучение Th^{230} сложное, определенно включающее группы α -частиц [140] с энергией 4,68 и 4,61 Мэв и другие группы с энергией около 4,47 и 4,43 Мэв [141]. Эти данные находятся в качественном согласии с наличием у Th^{230} обнаруженных различными исследователями [142—146] γ -лучей с энергией квантов 68 и приблизительно 200 Кэв и недавно опубликованным значением энергии квантов 255 Кэв [147, 148]. Около 22% α -частиц испускается в сопровождении конверсионных электронов, происходящих от γ -лучей с энергией квантов 67,8 Кэв [149—151]. Продуктом распада является Ra^{226} .

Ядра иония подобно другим тяжелым ядрам подвергаются делению под действием быстрых нейтронов. Порог реакции деления несколько выше 1,2 Мэв [14]. Верхняя граница поперечного сечения для возможного деления под действием медленных нейтронов [95] находится приблизительно около $0,001 \cdot 10^{-24}$ см². Поперечник захвата этого изотопа для тепловых нейтронов [87] примерно равен $50 \cdot 10^{-24}$ см². Наименьший период полураспада при самопроизвольном делении по двум наблюдаемым актам деления был оценен величиной $1,5 \cdot 10^{17}$ лет [19].

Торий-228 (радиоторий). RdTh — член природного радиоактивного ряда $4n$ — образуется при распаде $\text{MsTh}_2(\text{Ac}^{228})$. RdTh превращается в Ra^{224} с периодом полураспада 1,89 года [152, 153] путем испускания α -частиц, сопровождаемых γ -лучами. Энергия главной группы α -частиц, как это установлено рядом α -спектрографических измерений [154—157], равна 5,420 Мэв. Обнаружена также другая группа α -частиц с энергией, меньшей на 85—88 Кэв [156—159], составляющая к общему числу частиц 21—28% [156—157], и γ -лучи с энергией квантов около 85 Кэв, что подтверждает найденную разность энергий [158—160]. Обнаружена внутренняя конверсия γ -лучей [158—161].

Верхняя граница поперечного сечения этого изотопа для возможного деления под действием тепловых нейтронов, по неопубликованным данным Стадиера, Гиорсо и Гаемана, определена равной $0,3 \cdot 10^{-24}$ см².

Торий-227 (радиоактивный). Этот член радиоактивного ряда $4n + 3$ образуется при распаде Ac^{227} . В свою очередь, он превращается в актиний $\text{X}(\text{Ra}^{223})$ путем испускания α -частиц, сопровождаемых γ -лучами и рентгеновскими лучами. Сообщалось [162] о наличии 11 групп α -частиц в диапазоне энергий от 6,030 до 5,651 Мэв. Спектр γ -лучей также крайне сложен; обнаружено почти 30 различных значений энергии — от 300 до 50 Кэв [163—166]. Период полураспада, который по оценке, данной в классических работах, составлял 18,9 суток [167], был определен заново и оказался равным 18,6 суток [168].

Опыты с Th^{227} показали, что он подобно другим ядрам с четным Z и нечетным массовым числом (U^{235} , U^{233} , Th^{229} и Pu^{239}) подвергается делению на медленных нейтронах. Эффективное поперечное сечение для деления Th^{227} под действием медленных нейтронов, по неопубликованным данным Петерсона и Гиорсо, составляет $1000 \cdot 10^{-24}$ см².

Искусственные изотопы. **Торий-235.** Хотя этот изотоп непосредственно не наблюдался, но он является неизбежным промежуточным изотопом при образовании Pa^{235} из Th^{234} , облученного нейтронами [98]. Он,

повидимому, распадается с испусканием β -частиц и имеет период полураспада менее 12 мин. [98].

Торий-233. Th^{233} образуется путем захвата нейтрона Th^{232} непосредственно [169] или по реакции (d, p) [61]. Он распадается с периодом полураспада 23,3 мин. [61, 170], испуская β -частицы. Спектрометрические измерения обнаружили лишь одну группу β -частиц с максимальной энергией $1,23 \pm 0,01$ Мэв [170, 171], но наличие γ -излучения с энергиями квантов 98, 172, 350, 448 и 662 Кэв [171], хоть и мало интенсивного (0,25% от числа β -частиц), показывает, что, вероятно, в этом случае схема распада не простая [61, 170]. Продуктом распада Th^{233} является Pa^{233} из ряда $4n + 1$.

Торий-229. Этот изотоп является членом радиоактивного ряда $4n + 1$ и образуется при распаде искусственного U^{233} [112, 113]. Энергия главной группы α -частиц, которая составляет около 70% от общего числа испускаемых α -частиц, равна 4,85 Мэв. Группы с более высокими энергиями 4,94 и 5,02 Мэв составляют соответственно 20 и 10% от общего числа испускаемых частиц. Поэтому при распаде Th^{229} обнаруживаются мягкие γ -лучи заметной интенсивности. Период полураспада Th^{229} равен 7340 ± 160 лет [112]. Его дочерним продуктом является Ra^{225} .

По неопубликованным данным Стадиера, Гиорсо и Гаемана, в опытах по делению Th^{229} на тепловых нейтронах обнаружено эффективное поперечное сечение порядка $45 \cdot 10^{-24}$ см².

Торий-226. Этот изотоп принадлежит к ряду, называемому протактиниевым [74] по его родоначальнику Pa^{230} . Непосредственным материнским веществом этого изотопа тория является U^{230} . Испуская α -частицы с энергией 6,30 Мэв, Th^{226} превращается в Ra^{222} с периодом полураспада 30,9 мин. Примерно 22% испускаемых частиц обладает энергией, меньшей 115 Кэв [38].

Торий-225. Th^{225} образуется в циклотроне при облучении Th^{232} ионами гелия с энергией 100 Мэв [75] и при последующем α -распаде его предшественника U^{229} . Период полураспада Th^{225} равен $8,0 \pm 0,5$ мин. Около 10% Th^{225} путем электронного захвата превращается в Ac^{225} , а остальная часть в результате α -распада (энергия 6,57 Мэв) — в Ra^{221} .

Торий-224. При α -распаде U^{228} появляется другая группа α -частиц с энергией 7,13 Мэв, которая приписывается распаду [75] Th^{224} . Его период полураспада, по некоторым предположениям очень короткий, не был измерен.

Торий-223. Наличие группы α -частиц (7,55 Мэв), возникающей при распаде U^{227} , было приписано распаду Th^{223} [76].

ЛИТЕРАТУРА

1. Seaborg G. T., Revs. Modern Phys., **16**, 1—32 (1944).
2. Feather N., Proc. Cambridge Phil. Soc., **34**, 599—611 (1938).
3. Holloway M. G., Livingston M. S., Phys. Rev., **54**, 18—37 (1938).
4. Clark F. L., Spencer-Palmer H. J., Woodward R. N., Reports BR-431, May 4, 1944 (рассекречено как BDDA-50); BR-522, Oct. 10, 1944; BR-584, March 5, 1945.
5. Ghiorso A., Jaffey A. H., Robinson H. P., Weissbourd B. B., Paper 16.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IY, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
6. Nier A. O., Phys. Rev., **55**, 150—153 (1939), пересчитано согласно Kovarik A. F., Adams N. I., J. Applied Phys., **12**, 296—297 (1941); Bainbridge K. T., Nier A. O., Natl. Res. Council, Nucl. En. Ser., Prelim. Report 9, Dec. 1950.
7. Rayton W. M., Wilkins T. R., Phys. Rev., **51**, 818—825 (1937).
8. Sizoo G. J., Wytzes S. A., Physica, **4**, 791—809 (1937).
9. Schintlmeister J., Lintner K., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, Abt. IIa, **148**, 279—295 (1939).

10. Henderson G. H., Mushkat C. M., Crawford D. P., *Proc. Roy. Soc. London*, **A153**, 199—211 (1937).
11. Zajac B., *Phil. Mag.*, **43**, 264 (1952).
12. Albouy G., Teillac J., *Compt. rend.*, **234**, 829 (1952).
13. Dunlavey D. C., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **87**, 165 (1952).
14. Williams J. H. et al., Report LA-150, Oct. 5, 1945.
15. Shoupp W. E., Hill J. E., *Phys. Rev.*, **75**, 785—789 (1949).
16. Report AECU-2040; см. также дополнения 1 и 2 к этому отчету.
17. Koch H. W., McElhinney J., Gasteiger E. L., *Phys. Rev.*, **77**, 329—336 (1950).
18. Osborne C., Report Mon-P-160, Aug. 1946, p. 13.
19. Chamberlain O., Farwell G., Jungerman J., Segrè E., Wiegand C., *Phys. Rev.*, **86**, 21—28 (1952).
20. Anderson H. L., Bistline J., Dobbs J., Heskett H., Sturm W., Tabin J., Report CP-2079, Aug. 24, 1944.
21. Seren L., Friedlander H. N., Turkel S. H., Report CP-2376, Nov. 21, 1944.
22. Huizenga J. R., Magnusson L. B., Fields P. R., Studier M. H., Duffield R. B., *Phys. Rev.*, **82**, 561—562 (1951).
23. Bailey E. W., Klacsman J. A., Report A-3656, 1946.
24. Fox M., Rustad B., Report A-3828, 1946.
25. Wilkins T. R., Crawford D. P., *Phys. Rev.*, **54**, 316 (1938).
26. Brown B. W., Curtiss L. F., Report A-1965, Aug. 4, 1944.
27. Scott B. F., Paper 9.14 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IY, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
28. Macklin R. L., *Phys. Rev.*, **76**, 595—597 (1949).
29. Ghiorso A., *Phys. Rev.*, **82**, 979 (1951).
30. Baldinger E., Huber P., *Helv. Phys. Acta*, **22**, 365—368 (1949).
31. Studier M. H., Report CC-3056, 1945.
32. Fleming E. H., Jr., Ghiorso A., Cunningham B. B., *Phys. Rev.*, **82**, 967 (1951).
33. Fleming E. H., Ph. D., thesis University of California, June 1952.
34. Fermi E., Marshall J., Marshall L., Report CP-1186, 1943.
35. Snyder T. M., Williams R. W., Report LA-102, 1944. Report CLM-KW-1, 1947.
36. Chamberlain O., Williams D., Yuster P., *Phys. Rev.*, **70**, 580—582 (1946).
37. Goldin A. S., Knight G. B., Macklin P. A., Macklin R. L., *Phys. Rev.*, **76**, 326—329 (1949).
38. Asaro F., Perlman I., *Phys. Rev.*, готовится к печати; Asaro F., Ph. D., thesis Report UCRL-2180 (1953).
39. Teillac J., *Compt. rend.*, **230**, 1056 (1950).
40. Osborne C., Floyd I., Coveyou I., Report Mon-P-178, 1946, p. 16—17.
41. Ghiorso A., Higgins G. H., Larsh A. E., Seaborg G. T., Thompson S. G., *Phys. Rev.*, **87**, 163 (1952).
42. Hyde E. K., Studier M. H., Report ANL-4182, 1948.
43. Knight J. D., Bunker M. E., Warren B., Starner J. W., Report AECD-3509; Apr. 8, 1953.
44. Meitner L., Hahn O., Strassmann F., *Z. Physik*, **106**, 249—270 (1937); *Ber.*, **70**, 1374—1392 (1937).
45. Mitchell A. C. G., Slotin L., Marshall I., Nedzel V. A., Brown L. J., Pruett J. R., Report CP-597, 1943.
46. Feather N., Report CPB-83.
47. Feather N., Krishnan R. S., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **43**, 267—274 (1947).
48. Slätis H., *Nature*, **160**, 579—580 (1947).
49. Huizenga J. R., Magnusson L. B., Freedman M. S., Wagner F., *Phys. Rev.*, **84**, 1264—1265 (1951).
50. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., paper 1.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IY, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
51. Nishina J., Yasaki T., Ezoe H., Kimura K., Ikawa M., *Phys. Rev.*, **57**, 1182 (1940).
52. McMillan E., *Phys. Rev.*, **58**, 178 (1940).
53. Brady E. L., Robinson W., Paper 321 of Radiochemical Studies: The Fission Product Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IY, vol. 9, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1951.
54. Allen M. B., Report RL-4.6.270, 1944.
55. Engelkemeir D. W., Turkevich A., Paper 323 of Radiochemical Studies, The Fission Product Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IY, vol. 9, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1951.
56. Melander L., Slätis H., *Phys. Rev.*, **74**, 709—711 (1948).

57. Wagner F., Freedman M. S., Engelkemeir D. W., Huizenga J. R., *Phys. Rev.*, **89**, 502 (1953).
58. Williams D., Yuster P., Report LAMS-195, 1945.
59. Ghiorso A., Brittain J. W., Manning W. M., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **82**, 558 (1951).
60. Jaffey A. H., Diamond H., Hirsch A., Mech J., Report AECD-3026, 1950; *Phys. Rev.*, **84**, 785 (1951).
61. Seaborg G. T., Gofman J. W., Stoughton R. W., *Phys. Rev.*, **71**, 378 (1947); Paper 1.1 of Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service Oak Ridge, Tenn., 1952.
62. Cranshaw T. E., Harvey J. A., *Can J. Research*, **A26**, 243—254 (1948).
63. Studier M. H., Report AECD-2444, 1947.
64. Hyde E. K., Paper 19.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
65. West D., Dawson J. K., Mandleberg C. J., *Phil. Mag.*, **43**, 875 (1952).
66. Bisgard K. M., *Proc. Phys. Soc., London*, **A65**, 677 (1952).
67. Gofman J. W., Seaborg G. T., Paper 19.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
68. Jaffey A. H., Van Winkle Q., Paper 9.16 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
69. Hyde E. K., Studier M. H., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 9.6 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
70. James R. A., Florin A. E., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 22.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
71. Van Winkle Q., Elson E., Bentley W. C., Ghiorso A., Paper 9.11 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
72. Osborne D. W., Thompson R. C., Van Winkle Q., Paper 19.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
73. O'Kelley G. D., Reynolds F. L., Report UCRL-550, 1950.
74. Studier M. H., Hyde E. K., *Phys. Rev.*, **74**, 591—600 (1948).
75. Ghiorso A., Meinke W. W., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **74**, 695—696 (1948); *Phys. Rev.*, **75**, 314—315 (1949).
76. Meinke W. W., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **85**, 429—431 (1952).
77. Fajans K., Göring O. H., *Naturw.*, **1**, 339 (1913); *Physik. Z.*, **14**, 877 (1913).
78. Hahn O., *Ber.*, **54**, 1131—1142 (1921), *Z. phys. Chem.*, **103**, 461—480 (1923).
79. Feather N., Bretscher E., *Proc. Roy. Soc. London*, **A165**, 530—551 (1938).
80. Bradt H., Scherrer P., *Helv. Phys. Acta*, **18**, 260—262; 405—429 (1945).
81. Ward A. G., Gray J. A., *Can. J. Research*, **A15**, 42—44 (1937).
82. Heerschap M., Ong Ping Hok, Sizoo G. J., *Physica*, **16**, 767 (1950).
83. Barendregt F., Tom S., *Physica*, **17**, 817 (1951).
84. Guy W. G., Russell A. S. J. *Chem. Soc.*, **123**, 2618—2631 (1923).
85. Da Silveira M., *Portugaliae Phys.*, **1**, 167—174 (1945).
86. Hahn O., Meitner L., *Naturw.*, **6**, 324 (1918); *Physik. Z.*, **19**, 208 (1918).
87. Jaffey A. H., Hyde E. K., Paper 9.3 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
88. Van Winkle Q., Larson R. G., Katzin L. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2535—2586 (1949).
89. Crosse A. V., *Naturw.*, **20**, 505 (1932).
90. Scharff-Goldhaber G., Mateosian E., McKeown M., Sunyar A. W., Report AECU-767, 1949.
91. Meitner L., *Z. Physik*, **50**, 17—18 (1928).
92. Studier M. H., Paper 9.13 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
93. San-Tsiang Tsien, Bachelet M., Bouissières G., *Phys. Rev.*, **69**, 39 (1946).
94. Cotton E., Bouissières G., Rosenblum S., *Compt. rend.*, **229**, 825 (1949).
95. Ghiorso A., Van Winkle Q., Paper 9.12 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
96. Elson R. E., Sellers P. A., John E. R., *Phys. Rev.*, **90**, 102 (1953).
97. Meinke W. W., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **78**, 475—476 (1950).
98. Harvey B. G., Parsons B. I., *Phys. Rev.*, **80**, 1098 (1950).
99. Meitner L., Strassmann H., Hahn O., *Z. Physik*, **109**, 538—552 (1938).
100. Grosse A. V., Booth E. T., Dunning J. R., *Phys. Rev.*, **59**, 322 (1941).
101. Seaborg G. T., Gofman J. W., Kennedy J. W., *Phys. Rev.*, **59**, 321 (1941).

102. Haggstrom E., Phys. Rev., **59**, 322 (1941); **62**, 144—150 (1942).
103. Levy P. W., Phys. Rev., **72**, 352—353 (1947).
104. Keller H. B., Cork J. M., Report ANL-4476, 1950, p. 22—27.
105. Mitchell A. C. G., Langer L. M., Brown L. J., Report CN-409, 1942.
106. Freedman M. S., Engelkemeir D. W., Phys. Rev., **79**, 897 (1950).
107. Elliott L. G., Natl. Bur. Standards (U. S.) Bull. 499 (1950).
108. Pontecorvo B., West D., Report MP-210, 1945.
109. Katzin L. I., Hagemann F., Paper 9.5 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
110. Jaffey A. H., Van Winkle Q., Paper 9.29 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
111. Jaffey A. H., Hyde E. K., Phys. Rev., **79**, 280—282 (1950).
112. Hagemann F., Katzin L. I., Studier M. H., Seaborg G. T., Ghiorso A., Phys. Rev., **72**, 252 (1947); **79**, 435—443 (1950).
113. English A. C., Cranshaw T. E., Demers P., Harvey J. A., Hincks E. P., Jelley J. V., May A. N., Phys. Rev., **72**, 253 (1947).
114. Magnusson L. B., Thompson S. G., Seaborg G. T., Phys. Rev., **78**, 363—372 (1950).
115. Sargent B. W., Can. J. Research, **A17**, 103—105 (1939).
116. Knight G. B., Macklin R. L., Phys. Rev., **74**, 1540—1541 (1948).
117. Meitner L., Z. Physik., **17**, 54—66 (1923).
118. Hahn O., Meitner L., Z. Physik., **17**, 157—167 (1923).
119. Marshall J. S., Proc. Roy. Soc. London, **A173**, 391—410 (1939).
120. Jnanananda S., Phys. Rev., **69**, 570—574 (1946).
121. Kovarik A. F., Adams N. I., Phys. Rev., **54**, 413—421 (1938).
122. Clark F. L., Spencer-Palmer H. J., Woodward R. N., Report BR-584, March 5, 1945.
123. Schintlmeister J., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, Abt. IIa, **146**, 371—388 (1937).
124. Henderson G. H., Nickerson J. L., Phys. Rev., **36**, 1344—1347 (1930).
125. San-Tsiang Tsien, Zah-Wei Ho, Faraggi H., Compt. rend., **224**, 825—826 (1947).
126. Baldwin G. C., Klaiber G. S., Phys. Rev., **71**, 3—10 (1947).
127. Titterton E. W., Brinkley T. A., Phil. Mag., **41**, 500—503 (1950).
128. Tabin J., Sturm W., Report CP-2301, 1944, p. 13—15.
129. Seren L., Friedlander H. N., Turkel S. H., Report CP-2376, 1944.
130. Hughes D. J., Eggler C., Report CP-3093, 1945.
131. Magnusson L. B., Huizenga J. R., Fields P. R., Studier M. H., Duffield R. B., Phys. Rev., **84**, 166—167 (1951).
132. Jaffey A. H., Lerner J., Warshaw S., Phys. Rev., **82**, 498—501 (1951).
133. Freedman M. S., Jaffey A. H., Wagner F., May J., Phys. Rev., **89**, 302 (1953).
134. Knight G. B., Macklin R. L., Phys. Rev., **75**, 34—38 (1949).
135. Stoker P. H., Ong Ping Hok, Sizoo G. J., Physica, **17**, 164 (1951).
136. Nishina Y., Yasaki T., Kimura K., Ikawa M., Nature, **142**, 874 (1938).
137. Joliot-Curie I., San-Tsiang Tsien, J. phys. radium, **6**, 162—163 (1945).
138. International Radium Standards Commission, Revs. Modern Phys., **3**, 427—445 (1931).
139. Hyde E. K., Paper 19.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
140. Rosenblum S., Valadares M., Vial J., Compt. rend., **227**, 1088—1090 (1948).
141. Valladas G., Bernas R., Compt. rend., **236**, 2230 (1953).
142. Joliot-Curie I., Compt. rend., **227**, 1225—1227 (1948).
143. Teillac J., Compt. rend., **227**, 1227—1229 (1948).
144. Albouy G., Faraggi H., Riou M., Teillac J., Compt. rend., **229**, 435—436 (1949).
145. Riou M., Compt. rend., **228**, 678—680 (1949).
146. Joliot-Curie I., J. Phys. radium, **10**, 381—386 (1949).
147. Rasetti F., Booth E. C., Phys. Rev., **91**, 315 (1953).
148. Boussières G., Falk-Vairant P., Riou M., Teillac J., Victor C., Compt. rend., **236**, 1874 (1953).
149. Rosenblum S., Valadares M., Compt. rend., **232**, 501 (1951).
150. Falk-Vairant P., Teillac J., J. phys. radium, **12**, 659 (1951).
151. Jarvis C. J. D., Ross M. A. S., Proc. Phys. Soc. London, **A64**, 535 (1951).
152. Walter B., Physik. Z., **18**, 584—585 (1917).
153. Meitner L., Physik. Z., **19**, 257—263 (1918).
154. Rosenblum S., Chamie C., Compt. rend., **196**, 1663—1664 (1933), пересчитано согласно [2].

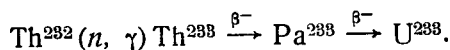
155. Lewis W. B., Bowden B. V., Proc. Roy. Soc. London, **A145**, 235—349 (1934), пересчитано согласно [2].
156. Chang W. Y., Coor T., Phys. Rev., **74**, 1196—1197 (1948).
157. Rosenblum S., Valadares M., Perey M., Compt. rend., **228**, 385—387 (1949).
158. Meitner L., Z. Physik., **52**, 637—644 (1928).
159. Riou M., Compt. rend., **229**, 1225—1227 (1949).
160. Beling J. K., Feld B. T., Halpern I., Phys. Rev., **84**, 155 (1951).
161. Albouy G., Teillac J., Compt. rend., **230**, 945—947 (1950).
162. Rosenblum S., Guillot M., Perey M., Compt. rend., **202**, 1274—1276 (1936); частное сообщение, 1952.
163. Surugue J., J. phys. radium, **7**, 337—346 (1936).
164. Frilley M., J. phys. radium, [8] **1**, 34—40 (1940).
165. San-Tsiang Tsien, Compt. rend., **217**, 685—687 (1943).
166. Ouang T. T., Surugue J., Compt. rend., **218**, 591—593 (1944).
167. McCoy H. N., Leman E. D., Phys. Rev., **4**, 409—419 (1914).
168. Peterson S., Ghiorso A., Paper 19.12 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
169. Meitner L., Strassmann F., Hahn O., Z. Physik, **109**, 538 (1938).
170. Bunker M. E., Langer L. M., Moffat R. J. D., Phys. Rev., **80**, 468 (1950).
171. Freedman M. S., Wagner F., Engelkemeir D. W., Huizenga J. R., Magnusson L. B., Phys. Rev., готовится к печати.
172. Bradt H., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, **19**, 307 (1946); Phys. Rev., **71**, 141 (1947).

Глава 4

ХИМИЯ ТОРИЯ

Л. КАЦИН

Торий был открыт Берцелиусом [1] в 1828 г. в минерале, называемом в настоящее время торитом, и получил свое наименование от Тора — бога скандинавской мифологии. Торию уделялось мало внимания до изобретения Вельсбахом сеток для газонакалильных ламп (между 1880 и 1890 г.). Потребность в тории для производства сеток стимулировала поиски его новых минеральных источников и привела к более широкому изучению его химии. Производство сеток, в котором долгое время потреблялось наибольшее количество тория, резко пошло на убыль при повсеместной замене газового освещения электрическим. До настоящего времени этот элемент использовался в сравнительно небольших количествах для катализа и в области электроники. Наибольшее применение торий должен найти в области получения ядерной энергии, поскольку из него образуется изотоп U^{233} , расщепляющийся под действием медленных нейтронов. Образование U^{233} происходит в результате следующих ядерных реакций:



В принципе, если бы весь мировой запас тория можно было подвергнуть облучению нейтронами, то образовалось бы такое количество материалов, расщепляющихся на медленных нейтронах, которое было бы в несколько раз больше количества урана, содержащегося в земной коре, и в несколько сот раз больше количества имеющегося в природе расщепляющегося изотопа U^{235} . С 1940 г. интерес к тории, возникший в связи с этой возможностью, привел к более интенсивному изучению химии этого элемента.

Автор настоящего обзора поставил своей целью описать новые открытия в области химии тория, сделанные в ходе секретных работ военного времени в системе Манхаттанского проекта, и внести поправки в старые литературные данные. При этом он не имел в виду исчерпывающим образом охватить всю имеющуюся литературу; литература по аналитической химии тория, например, при составлении настоящего обзора, была в значительной мере опущена, поскольку она подробно изложена [71] в томе 1 раздела VIII американской серии работ по ядерной энергии.

НАХОЖДЕНИЕ ТОРИЯ В ПРИРОДЕ

Торий в небольших количествах распространен по всей земной поверхности. Среднее содержание его в земной коре обычно считается равным 0,001—0,002 %. Месторождения, содержащие значительные количества тория, были обнаружены на Скандинавском полуострове, в Бразилии и Индии, на Цейлоне и Тасмании, на Урале и в Нигерии, а в США в штатах Колорадо, Айдахо, Северной Каролине и Вирджинии.

Силикатные минералы торит и оранжит содержат от 50 до 72% двуокиси тория, но их месторождения настолько малы, что не могут служить экономически важным источником этого элемента. Главным промышленным источником тория является монацитовый песок, который в основном представляет смесь фосфатов редких земель, содержащую небольшой процент тория. В последние годы основным поставщиком монацитового песка были месторождения Индии и Бразилии. Перед транспортировкой песок обычно подвергается обогащению до содержания окиси тория 5—7%.

Обычно для извлечения тория монацитовый концентрат нагревают с концентрированной серной кислотой до полного его разложения. Получившуюся густую пасту постепенно перемешивают с водой, и нерастворившемуся остатку дают осесть. В раствор при этом переходят редкие земли и торий. При частичной нейтрализации кислоты из раствора в осадок выпадает твердая смесь, которая на 80% состоит из фосфата тория. Фосфорная кислота может быть отделена путем повторного растворения продукта и осаждения металлов щавелевой кислотой. Дальнейшее отделение тория от редких земель осуществляется фракционированием. Его проведение в промышленных масштабах обычно основывалось на использовании меньшей растворимости сульфата тория по сравнению с сульфатами редких земель или большей растворимости тория в растворах карбоната натрия или оксалата аммония. Для разделения небольших количеств применялось фракционирование хроматов, фумаратов, ацетатов или кислых алкилсульфатов, а также осаждение тория себазиновой кислотой, которое, как утверждают, является специфической реакцией [2]. Более современным и многообещающим методом отделения тория от редких земель является экстрагирование нитрата тория несмешивающимися с водой органическими растворителями, как, например, спиртами или кетонами [3—10].

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОРИЯ

Валентные состояния и окислительно-восстановительный потенциал. По своим химическим свойствам торий весьма сходен с цирконием и четырехвалентным церием, но он несколько более электроположителен, чем упомянутые элементы. Обычно считают, что торий может существовать только в одном валентном состоянии, а именно четырехвалентном. Недавние попытки [11] получить ThF_3 окончились неудачей, но ThJ_2 и ThJ_3 [12—14] удалось получить действием металлического тория на ThJ_4 . Это было воспринято как доказательство сходства тория с другими элементами IV группы [12]. Низшие иодиды тория, как и ожидалось, имеют черную окраску; соединения четырехвалентного тория окрашены в белый цвет или бесцветны, если только входящие в них анионы не придают им окраски. Потенциал пары $\text{Th}—\text{Th}^{4+}$ непосредственно не был измерен, но по значению теплоты образования иона тория в водном растворе [15, 16] — 184,4 ккал/моль и предположительному значению энтропии этой реакции — 72 кал · град⁻¹ может быть вычислено изменение свободной энергии, равное — 163 ккал, и соответствующий ему потенциал +1,77 в. Оценка этих величин другими методами [17] дала значения — 175 ккал и +1,90 в. Можно считать, что эти значения находятся в согласии, во всяком случае, они показывают, что торий весьма электроположителен и по своей восстановительной способности расположен, повидимому, между бериллием и магнием.

Свойства Th^{4+} в растворе. Для четырехвалентного иона тория характерно стремление к присоединению большого числа молекул воды. Его

твердые соли с неорганическими анионами обычно содержат от 4 до 12 молекул воды на атом тория, хотя известны гидраты и с более низким содержанием воды. Получение безводных ториевых солей обычно требует специальных методов и особых предосторожностей. Координационное число тория в водных растворах, вероятно, равно 8 [18, 19]. Рентгенографические данные указывают на наличие упорядоченной структуры [20] в концентрированных растворах, например нитрата тория (от 15 до 20 молей воды на моль соли тория). Гидролиз иона тория значительно меньше, чем других четырехвалентных катионов; первая константа кислотной диссоциации иона тория имеет порядок [21] $10^{-3,6}$. Возможны реакции гидролиза вторичного типа, которые в конечном счете приводят к образованию осадка, но растворимые ториевые соли остаются в растворе даже при концентрациях кислоты ниже 0,01 н.

Способность к ионному обмену. Сочетание высокого заряда и малой способности к гидролизу обуславливает то, что ион тория особенно легко сорбируется катионитами. Этим облегчается отделение тория от других катионов, причем таким методом могут быть сконцентрированы индикаторные его количества. Например, оказалось возможным отделить в полупромышленных масштабах изотоп тория $UX_1(Th^{234})$ от его материнского вещества — урана [22], пропуская раствор нитрата уранила через слой катионообменной смолы типа амберлита. Удержанный смолой уран элюируется разбавленной серной кислотой, а сорбированные изотопы тория — щавелевой кислотой. Полученный таким путем продукт непосредственно, без дальнейшей очистки, пригоден для использования в качестве радиоактивного индикатора. Метод ионного обмена применялся также и в других случаях разделения [23]. В принципе этот процесс можно использовать и для отделения тория от редких земель, но практически его применение для этой цели ограничено низкой сорбционной емкостью ионита. В этом отношении значительно более эффективным является экстракция несмешивающимися с водой органическими растворителями.

Комплексообразование. Торий обладает сильным стремлением к образованию комплексов с анионами. Имеются данные об образовании торием комплексов с анионами фтористоводородной, иодноватой, бромноватой, азотной, хлорноватой, хлористоводородной, муравьиной, уксусной (а также трех хлоруксусных), серной, сернистой, угольной, щавелевой, винной, яблочной, лимонной, салициловой, сульфосалициловой кислот и, возможно, с анионами нитробензолсульфокислоты, а также пиррофосфорной и молибденовой кислот. Константы реакций комплексообразования приведены в табл. 9. Торий легко также дает комплексы с реагентами, способными к образованию клешневидных соединений. Некоторые из анионов, указанных в табл. 9, относятся к этому классу. Наиболее изученными представителями указанного класса веществ являются дикетоны типа ацетилацетона. Комплексы с реагентами этого рода часто легко экстрагируются растворителями типа бензола (константы см. в табл. 9). Многие из констант комплексообразования, значения которых приведены в табл. 9, были определены при изучении влияния различных анионов на распределение между жидкими фазами ториевого комплекса с одним из таких комплексообразователей — тиюфенкарбонилтрифторацетоном [24]. Этот реактив был впервые предложен Кельвином [28].

Другим показателем легкости образования торием комплексных соединений является его сильная склонность к образованию двойных солей. Двойные соли щелочных металлов и тория получаются со всеми простыми анионами; известны также двойные соли с другими катионами. Для данной пары компонентов может существовать несколько двойных солей.

Таблица 9

Константы реакций комплексообразования иона тория с различными анионами

Реакция комплексообразования	Ионная сила	K	Литература
$\text{Th}^{4+} + \text{HF} = \text{ThF}^{3+} + \text{H}^+ \dots \dots \dots$	0,5	4,3; 4,5; $5,0 \cdot 10^4$	24—26
$\text{Th}^{4+} + 2\text{HF} = \text{ThF}_2^{2+} + 2\text{H}^+ \dots \dots \dots$	0,5	2,9; $3,1 \cdot 10^7$	24, 25
$\text{Th}^{4+} + 3\text{HF} = \text{ThF}_3^+ + 3\text{H}^+ \dots \dots \dots$		$9,4 \cdot 10^8$	26
$\text{Th}^{4+} + \text{Cl}^- = \text{ThCl}^{3+} \dots \dots \dots$	0,5	1,76; 2,24	24—27
	0,7	1,78	27
	1,0	1,53	27
	2,0	1,21	27
	4,0	1,30; 1,70	25, 27
	6,0	2,1	27
$\text{Th}^{4+} + 2\text{Cl}^- = \text{ThCl}_2^{2+} \dots \dots \dots$	2,0	0,1	27
	4,0	0,125; 0,14	25, 27
	6,0	0,55	27
$\text{Th}^{4+} + 3\text{Cl}^- = \text{ThCl}_3^+ \dots \dots \dots$	2,0	0,2	27
	4,0	$\sim 0,037$; 0,10	25, 27
	6,0	0,35	27
$\text{Th}^{4+} + 4\text{Cl}^- = \text{ThCl}_4 \dots \dots \dots$	4,0	$\sim 0,014$; 0,018	25, 27
$\text{Th}^{4+} + \text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)^{3+} \dots \dots \dots$	0,5	4,73	24
	5,97	2,83	25
$\text{Th}^{4+} + 2\text{NO}_3^- = \text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+} \dots \dots \dots$	5,97	1,41	25
$\text{Th}^{4+} + \text{ClO}_3^- = \text{Th}(\text{ClO}_3)^{3+} \dots \dots \dots$	0,5	1,84	24
$\text{Th}^{4+} + \text{BrO}_3^- = \text{Th}(\text{BrO}_3)^{3+} \dots \dots \dots$	0,5	6,4	24
$\text{Th}^{4+} + 2\text{BrO}_3^- = \text{Th}(\text{BrO}_3)_2^{2+} \dots \dots \dots$	0,5	8,2	24
$\text{Th}^{4+} + \text{JO}_3^- = \text{Th}(\text{JO}_3)^{3+} \dots \dots \dots$	0,5	$7,6 \cdot 10^2$	24, 29
$\text{Th}^{4+} + 2\text{JO}_3^- = \text{Th}(\text{JO}_3)_2^{2+} \dots \dots \dots$	0,5	$6,2 \cdot 10^4$	24, 29
$\text{Th}^{4+} + 3\text{JO}_3^- = \text{Th}(\text{JO}_3)_3^+ \dots \dots \dots$	0,5	$1,4 \cdot 10^7$	24, 29
$\text{Th}^{4+} + \text{HSO}_4^- = \text{Th}(\text{SO}_4)^{2+} + \text{H}^+ \dots \dots \dots$	2,0	159	25
$\text{Th}^{4+} + 2\text{HSO}_4^- = \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}^+ \dots \dots \dots$	2,0	2850	25
$\text{Th}^{4+} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+} + \text{H}^+ \dots \dots \dots$	2,0	150	25
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+} + 2\text{H}^+ \dots \dots \dots$	2,0	8000	25
$\text{Th}^{4+} + \text{ClCH}_2\text{COOH} = \text{Th}(\text{ClCH}_2\text{COO})^{3+} + \text{H}^+ \dots \dots \dots$	0,5	1,33	24
$\text{Th}^{4+} + \text{Cl}_2\text{CHCOOH} = \text{Th}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})^{3+} + \text{H}^+ \dots \dots \dots$	0,5	5,74	24
$\text{Th}^{4+} + 2\text{Cl}_2\text{CHCOOH} = \text{Th}(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_2^{2+} + 2\text{H}^+ \dots \dots \dots$	0,5	12,7	24
$\text{Th}^{4+} + \text{Cl}_3\text{CCOOH} = \text{Th}(\text{Cl}_3\text{CCOO})^{3+} + \text{H}^+ \dots \dots \dots$	0,5	8,23	24

Продолжение табл. 9.

Реакция комплексобразования	Ионная сила	K	Литература
$\text{Th}^{4+} + 2\text{Cl}_3\text{CCOOH} = \text{Th}(\text{Cl}_3\text{CCOO})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	0,5	26,7	24
$\text{Th}^{4+} + \text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 = \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]^{3+} + \text{H}^+$	0,01	$0,7 \cdot 10^8$	292
$\text{Th}^{4+} + 2\text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 = \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_2^{2+} + 2\text{H}^+$	0,01	$3,8 \cdot 10^{15}$	292
$\text{Th}^{4+} + 3\text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 = \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_3^+ + 3\text{H}^+$	0,01	$7,2 \cdot 10^{21}$	292
$\text{Th}^{4+} + 4\text{HCH}(\text{COCH}_3)_2 = \text{Th}[\text{CH}(\text{COCH}_3)_2]_4 + 4\text{H}^+$	0,01	$7,2 \cdot 10^{26}$	292

Способность к возгонке. Галогениды и другие соли тория, как правило, нелетучи, но ацетилацетонат тория может быть возогнан [30] при температурах ниже его точки плавления (171°). Боргидрид тория также довольно летуч и при 150° имеет давление пара, равное 0,2 мм рт. ст. [31].

Атомный вес тория. В 1916 г. одной и той же лабораторией были опубликованы две серии определений атомного веса тория [32, 33] и среднее из них 232,15 было принято за атомный вес этого элемента. В 1928 г. Комитет по атомным весам установил, каким из опубликованных определений следует отдать предпочтение [33], и для атомного веса тория было принято значение 232,12. Вычисление атомного веса тория по масс-спектрографическим и ядерным данным [34] дает, однако, несколько более низкое значение, равное 232,05.

Анализ соединений тория. Аналитическая идентификация соединений тория затруднена его высоким атомным весом. Определение точных соединительных весов составных частей с низким атомным или молекулярным весом, как водород, углерод, азот, кислород и вода, а также установление чистоты соединений тория представляют большие трудности. Вследствие этого значительная часть литературных данных по торию нуждается в проверке. Это вызывает необходимость в разработке иных, имеющих самостоятельное значение методов определения состава и формул соединений тория. В работах последних лет, проведенных в этой области, большое значение имела идентификация твердых фаз и установление их состава посредством рентгенографического анализа. Рентгенокристаллографические константы соединений тория, для которых имеются необходимые данные, приведены в табл. 10. Для некоторых соединений структурные данные были получены дополнительно методом нейтронографии ([35] и доклад Рендла в Американском химическом обществе, 1949 г.). Ионный радиус тория равен $0,95 \text{ \AA}$ [41].

Обычный ход определения тория заключается в осаждении его из кислого раствора аммиаком, купферроном [61] или ферроном (7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфокислота) [62]. Полученный осадок прокалывают до двуокиси тория и взвешивают. Если в качестве осадителя пользоваться 4-нитро-3-метил-1-паранитрофенилпиразолоном-5 [63, 273], себаценовой кислотой [273] или ферроном [273], то выпавшую соль можно взвесить непосредственно. Разработан также объемный метод определения тория, основанный на оксидиметрическом определении оксалатного иона после растворения осадка оксалата тория в серной кислоте. В качестве осадителя можно применить также иодат; в этом случае определяют коли-

Таблица 10

**Кристаллографические константы соединений тория
по рентгенографическим данным**

Соединение	Кристаллографическая система	Параметры решетки ^a	Число молекул в элементарной ячейке *	Вычисленная плотность, г/см ³	Литература
Th	Кубическая	$a = 5,075 \pm 0,001 \text{ кХ}$	4	11,71	36, 37
ThH ₂	Тетрагональная	$a_1 = 4,10 \pm 0,03 \text{ Å}$ $a_3 = 5,03 \pm 0,03 \text{ Å}$	2	9,20	38
ThH ₃ — ThH _{3,75} — 4	Кубическая	$a = 9,09 \pm 0,02 \text{ Å}$	16	8,25	39, 40
ThO	»	$a_1 = 5,24 \text{ Å}$	4		57
ThO ₂	»	$a = 5,5859 \pm 0,0005 \text{ кХ}$	4	10,00	41
BaThO ₃	»	$a = 4,480 \text{ Å}$			125
ThF ₄	Моноклинная	$a_1 = 13,1 \pm 0,1 \text{ кХ}$ $a_2 = 11,01 \pm 0,1 \text{ кХ}$ $a_3 = 8,6 \pm 0,1 \text{ кХ}$ $\alpha_2 = 126 \pm 1^\circ$	12	5,71	42
KTh ₆ F ₂₅	Гексагональная (C6/mmc)	$a_1 = 8,32 \pm 0,01 \text{ Å}$ $a_3 = 16,78 \pm 0,02 \text{ Å}$	2	6,25	43
KTh ₂ F ₉	Ромбическая (Pnam)	$a_1 = 8,85 \pm 0,03 \text{ Å}$ $a_2 = 7,16 \pm 0,02 \text{ Å}$ $a_3 = 11,62 \pm 0,04 \text{ Å}$	4	6,04	43
KThF ₅	Ромбоэдрическая (R $\bar{3}$)	$a = 9,510 \pm 0,005 \text{ Å}$ $\alpha = 107^\circ 17' \pm 5'$	6	5,10	43
α -K ₂ ThF ₆	Кубическая (типа флюорита)	$a = 5,994 \pm 0,004 \text{ Å}$	4/3	5,01	43
β_1 -K ₂ ThF ₆	Гексагональная (C $\bar{6}2m$)	$a_1 = 6,565 \pm 0,002 \text{ кХ}$ $a_3 = 3,815 \pm 0,001 \text{ кХ}$	1	4,91	44
δ -Na ₂ ThF ₆	Гексагональная	$a_1 = 6,14 \pm 0,01 \text{ Å}$ $a_3 = 7,36 \pm 0,02 \text{ Å}$	2	5,37	43
K ₅ ThF ₉	Ромбическая (C $\bar{c}mm$)	$a_1 = 12,87 \pm 0,04 \text{ Å}$ $a_2 = 7,90 \pm 0,02 \text{ Å}$ $a_3 = 10,83 \pm 0,03 \text{ Å}$	4	3,58	43
α -NaTh ₂ F ₉	Кубическая	$a = 8,705 \pm 0,001 \text{ кХ}$	4	6,58	44, 45
α -Na ₂ ThF ₆	»	$a = 5,676 \pm 0,005 \text{ кХ}$			42
β_2 -Na ₂ ThF ₆	Гексагональная	$a_1 = 5,977 \pm 0,005 \text{ кХ}$ $a_3 = 3,827 \pm 0,005 \text{ кХ}$	1	5,46	44
Na ₄ ThF ₈	Кубическая	$a = 12,706 \pm 0,002 \text{ Å}$	12	4,59	43
PbThF ₆	Гексагональная	$a_1 = 4,192 \pm 0,003 \text{ кХ}$ $a_3 = 7,395 \pm 0,005 \text{ кХ}$	2	16,22	42
CaThF ₆	»	$a_1 = 4,025 \pm 0,010 \text{ кХ}$ $a_3 = 7,175 \pm 0,015 \text{ кХ}$	2		42
SrThF ₆	»	$a_1 = 4,125 \pm 0,005 \text{ кХ}$ $a_3 = 7,327 \pm 0,015 \text{ кХ}$	2		42
BaThF ₆	»	$a_1 = 4,280 \pm 0,005 \text{ кХ}$ $a_3 = 7,520 \pm 0,011 \text{ кХ}$	2		42
ThOF ₂	»	$a_1 = 4,039 \pm 0,002 \text{ кХ}$ $a_3 = 7,290 \pm 0,004 \text{ кХ}$	2	9,15	42
ThCl ₄	Тетрагональная	$a_1 = 8,473 \pm 0,003 \text{ кХ}$ $a_3 = 7,468 \pm 0,003 \text{ кХ}$	4	4,60	46

Соединение	Кристаллографическая система	Параметры решетки а	Число молекул в элементарной ячейке #	Вычисленная плотность, г/см ³	Литература
ThBr ₄	Тетрагональная	$a_1 = 8,945 \text{ \AA}$ $a_3 = 7,930 \text{ \AA}$	4	5,69	293
ThS ₂	Ромбическая	$a_1 = 4,259 \pm 0,002 \text{ кX}$ $a_2 = 7,249 \pm 0,003 \text{ кX}$ $a_3 = 8,600 \pm 0,003 \text{ кX}$	4	7,36	47
Th ₇ S ₁₂	Гексагональная ($P6_3/m$)	$a_1 = 11,041 \pm 0,001 \text{ кX}$ $a_3 = 3,983 \pm 0,001 \text{ кX}$	1	7,65—7,85	47
Th ₂ S ₃	Ромбическая	$a_1 = 10,97 \pm 0,05 \text{ кX}$ $a_2 = 10,83 \pm 0,05 \text{ кX}$ $a_3 = 3,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$	4	7,87	47
ThS	Кубическая	$a_0 = 5,671 \pm 0,002 \text{ кX}$	4	9,56	47
ThOS	Тетрагональная ($P4 nmm$)	$a_1 = 3,955 \pm 0,002 \text{ кX}$ $a_3 = 6,733 \pm 0,004 \text{ кX}$	2	8,78	47
ThC	Кубическая	$a_1 = 5,34 \text{ \AA}$			48, 49
ThC ₂	Моноклинная $C2/c$	$a_1 = 6,53 \text{ \AA}$ $a_2 = 4,24 \text{ \AA}$ $a_3 = 6,56 \text{ \AA}$ $\beta = 104^\circ$	4		35
Th ₃ P ₄	Кубическая	$a_1 = 8,600 \pm 0,002 \text{ кX}$	4	8,56	50, 51
Th(PO ₃) ₄	Ромбическая	$a_1 = 7,04 \pm 0,03 \text{ кX}$ $a_2 = 15,16 \pm 0,07 \text{ кX}$ $a_3 = 9,02 \pm 0,04 \text{ кX}$	4	3,75	По частному сообщению Захаряева
ThB ₄	Тетрагональная	$a_1 = 7,256 \pm 0,004 \text{ кX}$ $a_3 = 4,113 \pm 0,002 \text{ \AA}$	4	8,45	52
ThB ₆	Кубическая	$a_1 = 4,15 \text{ \AA}$	1	6,08	53
ThN	»	$a_1 = 5,20 \text{ \AA}$	4		57
Th ₂ N ₃	Гексагональная	$a_1 = 3,875 \pm 0,002 \text{ кX}$	1		42
Th(OH) ₂ CrO ₄ · H ₂ O	Моноклинная	$a_1 = 7,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $a_2 = 6,11 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $a_3 = 6,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $\beta = 113,87 \pm 0,10^\circ$		4,35	265
ThSi ₂	Тетрагональная	$a_1 = 4,126 \text{ кX}$ $a_3 = 14,346 \text{ кX}$	4	7,79	54
Th ₂ Zn	»	$a_1 = 7,95 \text{ \AA}$ $a_3 = 5,64 \text{ \AA}$	4	10,6	55
ThAl ₃	Гексагональная	$a_1 = 6,480 \text{ кX}$ $a_3 = 4,601 \text{ кX}$	8		56
Fe ₃ Th ₇	»	$a_1 = 9,85 \text{ \AA}$ $a_3 = 6,15 \text{ \AA}$	2		59
Co ₃ Th ₇	»	$a_1 = 9,83 \text{ \AA}$ $a_3 = 6,17 \text{ \AA}$	2		59
Ni ₃ Th ₇	»	$a_1 = 9,86 \text{ \AA}$ $a_3 = 6,23 \text{ \AA}$ $a_3 = 6,175 \pm 0,004 \text{ кX}$	2		59

Продолжение табл. 10

Соединение	Кристаллографическая система	Параметры решетки ^a	Число молекул в элементарной ячейке *	Вычисленная плотность, г/см ³	Литература
ThMn ₂	Гексагональная	$a_1 = 5,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $a_3 = 8,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$	4		60
Th ₆ Mn ₂₃	Кубическая	$a = 12,523 \pm 0,001 \text{ \AA}$	4	9,02	60
ThMn ₁₂	Тетрагональная	$a_1 = 8,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $a_3 = 4,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$	2	8,12	60

* Здесь и в дальнейшем при описании количества молекул, приходящихся на элементарную ячейку, слово „молекула“ применяется в несколько условном смысле — вне зависимости от того, имеет ли кристалл молекулярное или иное строение. — *Прим. ред.*

^a При составлении таблицы сделана попытка дать помещенные в ней параметры в надлежащих единицах. К сожалению, часто бывает трудно, а во многих случаях и невозможно установить, в каких единицах выражены размеры (в килоиксах или ангстремах). В этой таблице всем данным, полученным до 1940 г., условно приписаны килоиксы. Во всех других случаях указаны те единицы, которые приводятся в оригинальных работах. Однако совершенно ясно, что во многих из этих последних случаев, хотя и приводятся в качестве единиц ангстремы, в действительности использованы килоиксы. Это справедливо для некоторых работ, например [43]. Все рентгенокристаллографические параметры, приведенные в табл. 10 и гл. 18, переведены в ангстремы при помощи коэффициента, равного 1,002. Для многих целей разница между килоиксами и ангстремами не имеет большого значения. Но, к сожалению, в кристаллографической литературе существует такая путаница, что часто публикуемые данные не позволяют судить, в каких единицах в действительности выражены сообщаемые значения.

чество иода, выделяющееся при обработке растворенного осадка иодидом. При контролируемых условиях торий оттитровывают [64] таким осадителем, как молибдат аммония, или же осадок растворяют, а молибден определяют оксидиметрически после пропускания раствора через редуктор с амальгамой цинка [65]. Колориметрические методы определения малых количеств тория основаны на применении *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислоты [66], на превращении *m*-нитробензойной кислоты в азокраситель, причем обычно в качестве второй части молекулы берут β-нафтол [67, 68], и на применении 2-окси-3,6-сульфонафталиназобензол-2-арсоновой кислоты * [69, 70]. Подробности аналитического определения тория можно найти в томе 1 раздела VIII американской серии работ по ядерной энергии [71].

Термохимия тория. Литература по термохимии тория и его соединений скудна и, к сожалению, многие из опубликованных в этой области данных неполноценны. Одной из причин этого является упомянутая выше неопределенность состава исследуемых соединений и их недостаточная чистота. Влияние этого фактора сказалось, например, на всех литературных данных по реакциям, в которых участвует металлический торий. Другим существенным фактором является стремление иона тория к гидролизу и образованию комплексов с анионами. Эти особенности требуют соблюдения известных предосторожностей при проведении опытов, на основании результатов которых вычисляются такие величины, как, например, теплота образования иона в водном растворе. Значения, полученные для кислых растворов, не могут непосредственно сопоставляться со значениями, полученными для нейтральных растворов. Следует также тщательно учитывать влияние концентрации комплексообразующих

* Реактив торон, предложенный В. И. Кузнецовым. — *Прим. ред.*

Таблица 11

Термодинамические константы соединений тория

Реакция	$-\Delta H_{\text{ккал}}$	Литература
$\text{Th}_{\text{крист}} + \text{O}_{2\text{газ}} = \text{ThO}_{2\text{крист}}$	292,4	72, 73
$\text{ThO}_{2\text{крист}} + 3\text{C}_{\text{крист}} = \text{ThC}_{\text{крист}} + 2\text{CO}_{\text{газ}}$	194,8 ^{25°}	74 ^a
$\text{Th}_{\text{крист}} + \text{C}_{\text{крист}} = \text{ThC}_{\text{крист}}$	45,7	72, 74
$\text{Th}_{\text{крист}} + 2\text{Cl}_{2\text{газ}} = \text{ThCl}_{4\text{крист}}$	284,5 ^{25°}	15, 16
$\text{Th}_{\text{крист}} + 4\text{HCl (6 н. HCl)} = \text{ThCl}_4 \text{ (6 н. HCl)} + 2\text{H}_{2\text{газ}}$	181,7 ^{25°}	15, 16
$\text{ThCl}_{4\text{крист}} = \text{ThCl}_4 \text{ (2700H}_2\text{O)}$	53,8 ^{18°}	
	56,7 ^{15°}	75
$\text{ThCl}_{4\text{крист}} = \text{ThCl}_4 \text{ (1 н. HCl)}$	57,42 ^{25°}	15, 16
$\text{ThCl}_{4\text{крист}} = \text{ThCl}_4 \text{ (6 н. HCl)}$	44,28 ^{25°}	15, 16
$\text{ThCl}_{4\text{крист}} = \text{ThCl}_4 \text{ (9 н. HCl)}$	34,93 ^{25°}	15, 16
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThCl}_{4\text{aq}}$	41,1	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThCl}_{4\text{aq}}$	26,2	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThCl}_{4\text{aq}}$	14,7	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThCl}_{4\text{aq}}$	11,5	75
$\text{ThCl}_4 \cdot \text{LiCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + \text{LiCl})_{\text{aq}}$	62,65	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{LiCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 2\text{LiCl})_{\text{aq}}$	68,8	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{NaCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 2\text{NaCl})_{\text{aq}}$	50,0	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{KCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 2\text{KCl})_{\text{aq}}$	39,1	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 2\text{RbCl})_{\text{aq}}$	27,5	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{RbCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 4\text{RbCl})_{\text{aq}}$	10,65	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 2\text{CsCl})_{\text{aq}}$	32,4	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{CsCl}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 4\text{CsCl})_{\text{aq}}$	19,8	75
$\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = (\text{ThCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{aq}}$	39,8	75
$\text{ThOCl}_{2\text{крист}} = \text{ThOCl}_{2\text{aq}}$	28,2	75
$\text{Th}_{\text{крист}} + 2\text{Br}_{2\text{жидк}} = \text{ThBr}_{4\text{крист}}$	229 ⁶	75
$\text{ThBr}_{4\text{крист}} = \text{ThBr}_{4\text{aq}}$	70,2	75
$\text{ThBr}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThBr}_{4\text{aq}}$	22,55	75
$\text{ThBr}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThBr}_{4\text{aq}}$	9,84	75
$\text{ThBr}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{ThBr}_{4\text{aq}}$	2,30	75
$\text{ThOBr}_{2\text{крист}} = \text{ThOBr}_{2\text{aq}}$	28,0	75
$\text{ThOJ}_{2\text{крист}} = \text{ThOJ}_{2\text{aq}}$	21,5	75
$\text{Th}_2\text{S}_{3\text{крист}} + 8\text{HCl (6 н. HCl)} = 2\text{ThCl}_4 \text{ (6 н. HCl)} + 3\text{H}_2\text{S (6 н. HCl)} + \text{H}_{2\text{газ}}$	133,0 ^в	
$\text{Th(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{Th(SO}_4)_2 \text{ (1K}_2\text{CO}_3, 50\text{H}_2\text{O)}$	28,47 ^{15°}	76
$\text{Th(SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}} = \text{Th(SO}_4)_2 \text{ (1K}_2\text{CO}_3, 50\text{H}_2\text{O)}$	14,94 ^{15°}	76

^a В цитируемой работе предполагается, что карбид имеет состав ThC_2 , но фазовый анализ [48] показывает, что он должен иметь состав ThC (см. также об аналогичных карбидах [72]).

⁶ В предположении, что $-\Delta H$ образования $\text{Th}_{\text{aq}}^{4+}$ равна 184,4 ккал.

^в По неопубликованным данным Эринга и Вестрама.

анионов. Поскольку даже в наиболее поздних работах [15, 16] последний фактор, повидимому, недостаточно принимался во внимание, то при вычислении помещенных в табл. 11 термохимических данных, обладающих приемлемой надежностью, обнаружилось, что принятое значение теплоты образования иона Th^{4+}_{aq} неточно и содержит ошибку, возможно, до 4 ккал. Это сказалось на всех величинах, при вычислении которых было использовано данное значение. Некоторые величины, встречающиеся в специальной термохимической литературе, не помещены в эту таблицу потому, что они либо имеют характер ориентировочной оценки, либо выведены на основании опытных данных, вызывающих серьезные сомнения. Некоторые из значений, надежность которых не проверялась, включены в таблицу потому, что их измерения были выполнены, повидимому, на вполне определенных соединениях, что позволяет считать полученные результаты заслуживающими доверия.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ТОРИЙ

Свойства. Свежеприготовленный компактный металлический торий имеет серебристо-белый цвет. При продолжительном нахождении на воздухе металл становится темносерым. Плотность чистого металла равна 11,25—11,7 г/см³. Плотность, вычисленная по рентгенокристаллографическим данным, равна 11,7 г/см³. Металл имеет структуру плотнейшей кубической упаковки; константа решетки близка к $5,075 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [36, 37]. При атмосферном давлении превращений для твердого тория не наблюдали, однако имеются сведения о существовании при высоком давлении формы тория, обладающей большим сопротивлением сдвигу, чем обычная его форма, существующая при низком давлении [77]. Для точки плавления тория сообщались значения [78—81] от 1450 до 1842°. Чтобы вызвать текучесть металла [55], на практике достаточно нагреть его до температуры, близкой к верхнему пределу указанного интервала, истинная же точка плавления лежит ниже этой температуры. При определении точки кипения тория были получены значения от 3000° (по неопубликованным данным Спеддинга и других исследователей) до 5200° [82]. При оценке теплоты испарения были найдены значения 145 [83] и 177 ккал/моль [84]. Для энтропии тория при 25° получено значение [85] $13,6 \pm 0,8$ энтропийных единиц. Зависимость удельной теплоемкости тория от температуры определяется уравнением [86]:

$$c_p = 0,03437 + 0,198156 \cdot 10^{-5}t + 0,43152 \cdot 10^{-8}t^2 + \\ + 0,452056 \cdot 10^{-11}t^3 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Для работы выхода электронов были опубликованы значения 3,36 [83] и 3,68 эв [87].

По своим механическим свойствам торий напоминает мягкую сталь [55]. Торий поддается выдавливанию, прокатке, ковке и штамповке [55]. Теплопроводность прессованного тория оказалась равной $0,32 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ при 100° и $0,35 \text{ вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ при 300° [88]. Коэффициент линейного расширения равен $12 \cdot 10^{-6}$ [55]; измерение удельного сопротивления различных образцов металлического тория дало при 20° значения $13 \cdot 10^{-6}$ и $29 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$ [55]. Считается, что металл обладает сверхпроводимостью [89, 90] ниже 1,4° К. Модуль сдвига для тория 2810 кг/мм^2 , модуль упругости $70,3 \text{ кг/мм}^2$ и коэффициент Пуассона 0,265 [91].

Торий легко дает сплавы [55] с железом [92], кобальтом, никелем [75], медью [93], золотом, серебром, бором [94], платиной [95], молибденом, вольфрамом, танталом [96], цинком, висмутом, свинцом, ртутью, нат-

рием [93], бериллием [36, 97], кремнием [92, 98], селеном [99] и алюминием [56, 93, 96, 98, 100]. Простую эвтектику образует с хромом [101] и ураном [102]. С церием [92] торий образует растворы как в жидком, так и в твердом состояниях. Тонкораздробленный торий на воздухе пирофорен, как и его сплав с серебром [274]. Ториевая лента может гореть на воздухе с образованием окисла. На воздухе компактный металл при обычных температурах устойчив. Водород [39, 103—106] взаимодействует с ним при температуре от 300 до 400°. Азот [105, 107, 109] реагирует с торием при 650°, галоиды [80, 95, 110] и сера [1, 80, 95, 110] энергично взаимодействуют при температуре до 450°. При нагревании металлического тория с углеродом [48, 49] и фосфором [1] образуются бинарные соединения.

Соляная кислота энергично взаимодействует с металлическим торием. Существует единодушное мнение, что, несмотря на бурное взаимодействие между соляной кислотой и торием, 12—25% вещества остается нерастворенным. Обычно считали, что этим остатком является присутствующий в металле окисел [80, 105, 111], но были и иные мнения [79, 112]. Недавнее повторное исследование этого явления [113] проводилось на компактном металле известного состава. По неопубликованным данным Качина и Фрида, а также Вестрама, количество нерастворенного остатка не уменьшается даже в том случае, если металл содержит не более 1—2% окисла. Сразу после образования этот остаток имеет черную окраску, но, если его оставить в соприкосновении с концентрированной соляной кислотой, он становится коричневым и, в конце концов, почти желтым. Сплавленный окисел, присутствующий в исходном металле в небольших количествах, может быть механически отделен от последнего. После полного высушивания в глубоком вакууме при комнатной температуре коричневое вещество взрывается при нагревании до температуры порядка 100—110° на воздухе или даже в кислороде меньшей концентрации, чем его концентрация в воздухе. Продукт полного сгорания представляет собой белый окисел. Результат его анализа несколько непостоянен, что может зависеть от различной степени высушивания. Торий обычно составляет от 77 до 86% продукта сгорания, хлор — от 4,5 до 7% и вода — до 11%. Предполагая, что в каждом образце остающиеся 4—8% составляет кислород, находим среднее окислительное число для тория от 2,0 до 2,9. Рентгенограммы, полученные для этого вещества, обычно бывают недостаточно отчетливы для точного определения его структуры. Они, однако, показывают, что вещество имеет, повидимому, кубическую кристаллическую структуру, близкую к структуре окисла или монокрида (по неопубликованным данным Захариазена). Обработка соляной кислотой, содержащей каталитические количества фторида или фторосиликата [15, 16, 115], обуславливает полное растворение как остатка, так и исходного металла. При нагревании в атмосфере аргона, водорода или даже кислорода (ниже температуры взаимодействия) из остатка непрерывно выделяется газ.

Азотная кислота пассивирует металл, но присутствие небольших количеств фторида или фторосиликата обуславливает спокойное и полное протекание процесса растворения [58, 115]. Разбавленные плавиковая, азотная и серная кислоты, а также концентрированные хлорная и фосфорная кислоты взаимодействуют с торием медленно, выделяя водород. Торий не реагирует с гидроокисями щелочных металлов [95].

Получение металла. Получение металлического тория было осуществлено следующими методами: восстановлением двойных галогенидов натрием, калием или кальцием [1, 75, 95, 114]; восстановлением безводного хлорида натрием [75, 78, 79, 105]; разложением иодида тория на

раскаленной вольфрамовой нити [116]; электролизом хлорида или фторида в расплаве хлоридов натрия или калия [78, 80]; восстановлением кальция смеси двуокиси тория с хлоридом кальция [81] или восстановлением двуокиси тория магнием [103] или смесью натрия и кальция [275]. Указанные методы, за исключением электролиза, в большинстве случаев дают порошкообразный металл. Попытки получить металл из оксида приводили к образованию карбида при восстановлении углеродом [1, 110], силицида — при восстановлении кремнием [98] и сплава — при восстановлении алюминием [98, 100]. Восстановление оксида щелочными металлами или магнием дает весьма низкие выходы, которые несколько улучшаются при восстановлении смесью 70 % кальция и 30 % натрия [275].

С началом работ в системе Манхаттанского проекта были исследованы различные методы получения компактного металлического тория [117].

СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ

Гидриды тория. Взаимодействие металлического тория с водородом известно [103] с 1891 г. Современные исследования подтвердили прежние данные о существовании двух гидридов тория: ThH_2 [39, 103], имеющего тетрагональную структуру с двумя атомами металла в элементарной ячейке и изоморфного с ZrH_2 [39, 104], и $\text{ThH}_{3.75}$ или ThH_4 [39, 105, 106], обладающего уникальной кубической структурой, не похожей на структуру исходного металла [39, 40]. Для детального установления структуры этих соединений пользовались как рентгенографией [39, 40, 104], так и нейтронографией [38]. Порошкообразный или спекшийся металлический торий моментально реагирует с водородом при комнатной температуре [118] с выделением тепла. Для того, чтобы началось взаимодействие компактного металла с водородом, может потребоваться нагревание до 300—400°. При взаимодействии водорода с компактным металлом наблюдается индукционный период, продолжительность которого зависит от содержания примесей в металле [39].

Гидрид тория полностью разлагается на элементы при нагревании до 900° в глубоком вакууме. Металл, получающийся в результате разложения гидрида, имеет окраску от серой до черной и представляет собой порошок или легко раздробляющуюся массу. Давление диссоциации гидридов тория (в миллиметрах ртутного столба) удовлетворяет уравнениям [39]:

для системы $\text{Th} - \text{ThH}_2$

$$\lg p = -\frac{7700}{T} + 9,54$$

и для системы $\text{ThH}_2 - \text{ThH}_x$, где $x = 3,75$ или 4,

$$\lg p = -\frac{4220}{T} + 9,50.$$

Гидрид тория легко взаимодействует с кислородом, образуя ThO_2 ; некоторые образцы его пирофорны. В интервале температур от 250 до 350° гидрид тория спокойно реагирует [119] с хлором и бромом, с водородными соединениями галогенов, серы, фосфора [119] или азота [152], причем образуются соответствующие бинарные соединения тория. Такое взаимодействие является удачным методом получения безводных ториевых солей. Водяные пары при 100° реагируют с гидридом тория с образованием двуокиси тория. Метан и двуокись углерода не взаимодействуют с гидридом тория.

Оксиды тория. Двуокись тория образуется при сгорании металла на воздухе, а также при взаимодействии гидрида с кислородом или водой

(100°). Кроме того, она получается при прокаливании перекиси, гидроксиды или соли тория, образованной какой-либо кислородсодержащей кислотой. Двуокись, приготовленная из нитрата, получается рыхлой, из сульфата — довольно плотной. Двуокись тория плавится около 3000°. Как утверждают, аморфная двуокись тория кристаллизуется после сплавления с бурой [114, 120—122], карбонатом натрия [123] или ортофосфатом калия [124]. Окисел при прокаливании обычно получается в виде порошка; рентгенографическим исследованием для него установлена кубическая структура типа флюорита [36, 41]. Плотность окисла, определенная рентгенографическим методом, равна 10,0 г/см³. Рентгенокристаллографически показано существование окисла ThO [57]. Сообщалось также [125] о существовании «двойных окислов» со щелочноземельными металлами типа BaThO₃.

Двуокись тория несколько гигроскопична, и при упаривании с азотной или соляной кислотами из нее получают гидратированные продукты. Ранее существовало мнение, что они напоминают так называемые метаокислы олова или циркония. После указанной обработки продукт может быть диспергирован в виде положительно заряженного коллоида, легко осаждающегося под действием электролитов. Прокаленная или сплавленная в относительно большие частицы двуокись тория является одним из наиболее стойких материалов. Даже классическая обработка [1] концентрированной серной кислотой при нагревании или сплавление с бисульфатом калия с целью превращения в умеренно растворимый сульфат в отношении двуокиси тория могут оказаться безуспешными. Для растворения двуокиси тория часто пользуются обработкой водным раствором азотной кислоты, содержащим от 0,01 до 0,05 моля/л фтористоводородной кислоты или фторосиликата натрия [58, 115]. Этот метод более легкий, чем сплавление с бисульфатом калия или выпаривание с серной кислотой. Двуокись тория не взаимодействует с карбонатами щелочных металлов при сплавлении. Горячая плавиковая кислота или газообразный фтористый водород при температуре 250—700° превращают двуокись тория во фторид [126].

Двуокись тория, помимо воды, поглощает громадное количество газов и паров [127] и служит катализатором для реакций, в которых участвуют эти вещества [127]. Двуокись тория при нагревании испускает голубоватый свет; с примесью церия в количестве 1% она дает свет более белого оттенка и значительно более яркий. Это свойство обусловило применение тория в производстве сеток для газонакаливаемых ламп.

Теплоемкость двуокиси тория была измерена в интервале от 20 до 1400° [86] и до 15,6° К [128].

Перекисные соединения тория. При добавлении перекиси водорода к раствору ториевой соли образуется осадок, физический характер которого зависит от природы присутствующих анионов. Осадок, выпадающий из сульфатного раствора, очень плотен, но в присутствии нитратов, хлоридов или перхлоратов стремится стать студенистым. Осадок обладает восстановительными свойствами, которые и следовало ожидать от перекиси; в литературе его считают гидратированной формой окисла тория, состав которого обычно выражают формулой Th₂O₇ [129—131]. Более поздние исследования [132, 133] подтвердили известные из старой литературы [134, 135] данные, которыми, однако, некоторое время пренебрегали. Эти исследования показали, что осадки перекисных соединений тория содержат анионы в качестве неотъемлемых составных частей, что отношение перекисного кислорода к торию в осадках зависит от условий образования осадка [133, 136, 137] даже для одного и того же аниона, а также что состав осадка меняется для различных анионов. Как под-

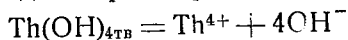
тверждено рентгенографическими данными, осадок, выпадающий из сернокислого раствора с 1 н. и более высокой концентрацией кислоты, имеет состав $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Из разбавленных сульфатных растворов или растворов солей с другими анионами осадки кристаллизуются плохо и их несколько изменчивый состав может быть приблизительно выражен формулой $\text{Th}(\text{O}^-)_{3,2} (\text{A}^-)_{0,5} (\text{O}^{2-})_{0,15} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, в которой A^- — анион, присутствовавший в исходном растворе, O^- — перекисный кислород и O^{2-} — окисный кислород. Сравнение этих данных с более старыми литературными данными дает основание предполагать, что в последнем случае осадок в действительности имеет состав $\text{Th}(\text{O}^-)_3 (\text{A}^-) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и что промывание осадка перед анализом приводит, повидимому, к частичной потере аниона и частичному разложению перекиси до окиси.

Перекись тория может также образоваться при действии перекиси водорода [138] или гипохлорита натрия [138] на гидроокись тория или путем анодного окисления щелочной суспензии гидроокиси тория, содержащей хлорид натрия [138]. Перекись тория нерастворима в разбавленных кислотах или аммиаке, но концентрированные минеральные кислоты разлагают ее с выделением кислорода и образованием соответствующих солей. Концентрированная серная кислота может выделять из нее озон [133, 138].

Гидроокись тория. При добавлении гидроокисей щелочных металлов или аммиака к раствору соли тория [1] образуется студенистый осадок. Он растворяется в разбавленных кислотах, а свежесажженный — и в растворах оксалата аммония, карбонатов щелочных металлов, цитрата натрия или тартрата калия [114, 139, 140, 143], и поэтому можно ожидать, что он растворяется и при действии других комплексобразующих анионов. Гидроокись тория осаждается также при действии нитрита натрия [141] или азиды калия [135, 142, 143]. Утверждают, что при электролизе нитрата тория на аноде также образуется осадок гидроокиси [144]. Продукт, высушенный при 100° , близко соответствует [145] составу $\text{Th}(\text{OH})_4$. Однако в других сообщениях утверждается, что гидраты этого соединения существуют даже при более высоких температурах [146]. Недавно проведенные исследования показывают [273], что $\text{Th}(\text{OH})_4$ устойчива в интервале $260\text{—}450^\circ$ и превращается в двуокись при температуре 470° и выше. Утверждают, что гидроокись, которая хранилась в течение некоторого времени, после этого становилась инертной или менее способной к взаимодействию с кислотами, но сведения относительно этого разноречивы. Гидроокись тория весьма сильно поглощает углекислоту из воздуха [75, 114, 142].

Гидроокись тория при кипячении с нитратом тория [147] или при обработке небольшим количеством хлорида аммония, хлорида трехвалентного железа, нитрата уранила или соляной кислоты [148] легко дает суспензии, в которых гидроокись тория ведет себя как положительно заряженный коллоид.

При оценке произведения растворимости $\text{Th}(\text{OH})_4$ по реакции



получены два различных значения: 10^{-42} [149] и 10^{-39} [17].

Нитрид тория. В литературе имеются данные о получении нитрида тория в двух формах [105, 107, 109] — каштанового цвета и лимонно-желтого. На основании приблизительного совпадения количества поглощенного азота и азота, аналитически определенного в полученном нитриде, ему приписана формула Th_3N_4 . Метод получения нитрида заключался в обработке металлического тория аммиаком или во взаимодействии двуокиси тория с магниевым порошком в атмосфере азота;

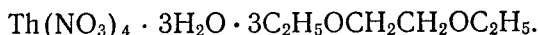
в данном случае окисел сначала восстанавливается до металла, а последний уже реагирует с азотом. Рентгенографическим исследованием и прокаливанием до двуокиси недавно было установлено, что рыжевато-коричневый нитрид, образующийся при действии аммиака на гидрид тория [150, 152], имеет состав Th_2N_3 [42, 151]. Имеющихся сведений недостаточно для того, чтобы решить, не является ли это соединение тем, которое принимали за Th_3N_4 . Важно, однако, то, что желтая форма нитрида [109], повидимому, не активна по отношению к кислотам. Нитрид, полученный из гидрида действием аммиака, устойчив при 1730° и имеет давление диссоциации, равное приблизительно $0,001 \text{ атм}$ при 2230° . Он, однако, легко гидролизуетс \ddot{y} водой или влагой воздуха [152], как это описано в литературе для темноокрашенной формы нитрида [105]. В более старых работах имеются сообщения о том, что при взаимодействии карбида тория с аммиаком [110] и аммиака с хлоридом тория [75, 114] образуется продукт, который, как предполагают, если не весь, то по крайней мере частично, является нитридом тория. Последняя реакция в качестве промежуточных соединений может дать амиды состава $\text{Th}(\text{NH}_2)_4$ и $\text{Th}(\text{NH})_2$ [153]. Недавние исследования [150, 152] подтвердили частичное образование при таком процессе Th_2N_3 .

Рентгенокристаллографическим исследованием было также идентифицировано соединение ThN [57].

Нитраты тория. Если гидроокись тория растворить в азотной кислоте и раствор сконцентрировать над серной кислотой, образуются кристаллы гидратированного нитрата тория. Хотя в более старых работах [1, 145] дважды сообщалось о существовании додекагидрата, более поздних сообщений о таком гидрате нитрата тория нет. В последнее время поставлено под вопрос даже существование гексагидрата [154, 156] и высказываются предположения (Темплтон, 1951 г., не опубликовано), что в действительности существует кристаллогидрат состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \times 5,5\text{H}_2\text{O}$. По неопубликованным данным Ферраро и Кацина, нитрат тория, кристаллизующийся из воды при 25° , содержит воду в количестве, соответствующем указанной формуле, однако содержание тория в нем несколько превышает теоретическое, что указывает на возможный гидролиз соли. При 4° кристаллизуется соединение состава, близкого к теоретическому составу гексагидрата, а при добавлении всего лишь 1% азотной кислоты при комнатной температуре и при 80° получается пентагидрат [108, 157]. Пентагидрат, судя по активности воды в растворе, с которым он находится в равновесии, является, повидимому, наиболее устойчивым гидратом этой соли. Тетрагидрат нитрата тория образуется при дегидратации высших гидратов (во время которой он может подвергнуться частичному разложению) или при кристаллизации из безводной азотной кислоты (неопубликованные данные Ферраро и Кацина). Изучение фазовых равновесий термическим методом [158, 159] указывает, повидимому, на существование около 110° точки превращения предполагаемого гидрата с содержанием 5,5 моля воды в тетрагидрат без появления пентагидрата, который разлагается при более низкой температуре. Сообщалось также о существовании дигидрата [160]. Обычный продажный нитрат тория содержит воду в количестве, приблизительно эквивалентном тетрагидрату, но он не представляет однородного кристаллического продукта. Нитрат тория гигроскопичен и является наиболее растворимой солью тория. Получение безводного нитрата тория [155, 160] подтверждено Ферраро и Кацином.

Нитрат тория чрезвычайно хорошо растворим в воде и очень хорошо растворим во многих кислородсодержащих органических растворителях, таких, как спирты, кетоны, простые и сложные эфиры [5—10]. Кристал-

лизацией из раствора нитрата тория в диэтиловом эфире этиленгликоля [161] был получен твердый сольват

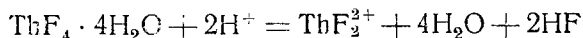


Известны также продукты замещения нескольких молекул воды азотистыми основаниями [160, 162]. Нитрат тория можно экстрагировать из водного раствора несмешивающимся с водой органическим растворителем в тех случаях, когда водная фаза содержит нитрат тория или другие нитраты, например азотную кислоту, нитраты кальция, магния или аммония в высоких концентрациях [3—6]. Поскольку при тех же условиях редкие земли не экстрагируются и почти полностью остаются в водной фазе, этот метод является наиболее пригодным для получения чистых ториевых солей из монацитовых вытяжек, в которых торий содержится вместе с редкими землями.

Нитрат тория образует двойные соли с нитратами одновалентных металлов, за исключением, повидимому, нитратов лития, таллия (I) и серебра [163]. Двойные соли типа $\text{M}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$, в состав которых входят такие катионы, как аммоний, калий, рубидий и цезий, безводны и аналогичны соответствующим соединениям церия (IV) [164]. Двойные соли типа $\text{MTh}(\text{NO}_3)_5$ гидратированы; аммонийная соль кристаллизуется с пятью и двумя молекулами воды, а натриевая и калиевая соли образуют гидраты с девятью молекулами воды [164]. Сообщалось также [164] о существовании соли $\text{K}_3\text{H}_3\text{Th}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая при нагревании выделяет воду и 3 моля азотной кислоты на 1 моль соли и которая имеет большую растворимость в азотной кислоте уд. веса 1,25, чем эквивалентные ей нитрат калия и нитрат тория, взятые в отдельности. Был приготовлен ряд кристаллических солей моноклинной системы [156] состава $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [164], где М — магний, цинк, никель, кобальт или марганец. Дегидратация нагреванием вызывает их гидролитическое разложение [163]. Нитрат тория образует различные двойные соли с нитратами азотистых оснований [162].

При прокаливании гидратов нитрата тория образуется двуокись тория. Нитрат тория в водных растворах подвергается, повидимому, гидролитическому разложению, о чем свидетельствуют кислая реакция этих растворов и то, что из водных растворов могут быть получены соединения с двумя или меньшим количеством нитратных групп на атом тория [164, 165]. На промежуточной стадии гидролиза образуется, повидимому, оксинитрат.

Фториды тория. Фторид тория ThF_4 может быть получен взаимодействием элементов, при действии фтора [99] или фтористого водорода [75] на другие галогениды или на гидрид тория [119], а также действием фтора на карбид тория [166], или фтористого водорода на двуокись, гидроокись, оксикарбонат или оксалат тория [167]. Гидратированный фторид тория может быть получен действием плавиковой кислоты на гидроокись тория [1, 114] или при добавлении фторидов к кислому раствору ториевой соли [114]. Воздушносухая соль представляет собой октогидрат, который при высушивании легко превращается в тетрагидрат [75]. Фторид тория не осаждается из раствора до тех пор, пока мольное отношение ионов фтора к ионам тория не станет больше 2, хотя его растворимость и составляет всего лишь 0,17 мг/л воды [168]. Это обусловлено образованием ряда фторидных комплексов [26]: ThF^{3+} , ThF_2^{2+} , ThF_3^+ . Произведение растворимости для реакции



вычислено и оказалось равным [26] $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$ при 25°.

При нагревании тетрагидрата фторида тория до 100° образуется дигидрат, при нагревании до 250° получается $\text{Th}(\text{OH})\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при нагревании до красного каления — оксифторид [75] ThOF_2 . Обработка водяным паром при 900° количественно удаляет остатки фтора, причем получается двуокись тория [114, 169]. Оксифторид может быть также разложен серной кислотой [75] или гидроокисями щелочных металлов. Гидратированный фторид тория может быть, повидимому, превращен в безводный обработкой фтористым водородом. При осаждении фторида тория из горячей плавиковой кислоты получается соединение состава $\text{ThF}_4 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, а при несколько отличающихся условиях образуется ThF_4 (неопубликованные данные Захариазена).

Фторид тория образует двойные соли со фторидами щелочных металлов [1]. Так были идентифицированы безводные кристаллические двойные соли со фторидами натрия и калия, в которых атомные отношения щелочного металла к торию принимают следующие значения: 1 : 6; 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1; 4 : 1 и 5 : 1 [42, 44, 45, 123, 170, 171, 276]. Не все указанные типы двойных солей были обнаружены для обоих катионов; $\text{KTh}_6\text{F}_{25}$ и K_5ThF_9 не имеют аналогов в ряду натриевых солей, так же как неизвестен и калиевый аналог Na_4ThF_8 . Некоторые соли типа M_2ThF_6 и MTh_2F_9 существуют более чем в одной кристаллической модификации [45, 170]. Фториды щелочноземельных металлов и PbF_2 образуют двойные соли со фторидом тория в отношении 1 : 1 [43, 44]. Из водных растворов были получены такие двойные фториды, как $\text{K}_2\text{ThF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KTh}_2\text{F}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KTh}_4\text{F}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KThF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KThF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbThF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [114, 171]. Было бы желательно, однако, проверить эти сведения, поскольку сообщалось также о получении из водных растворов безводных K_2ThF_6 [45] и KThF_5 [45, 172]. Ни аммонийные, ни натриевые двойные фториды, вероятно, не образуются из водных растворов [114, 171]. Помимо RbThF_5 , описаны рубидиевые и калиевые двойные фториды типа M_3ThF_7 и $\text{MTh}_3\text{F}_{13}$ [276].

Хлориды тория. Хлорид тория ThCl_4 может быть получен действием на гидрид тория [119] хлором или хлористым водородом, действием на металлический торий [80, 95, 110] или его карбид [110] хлором, действием на металл хлористым водородом [173] или нагреванием двуокиси тория с хлором и однохлористой серой [80, 174—176], четыреххлористым углеродом [79, 105], фосгеном [75, 141], пятихлористым фосфором [177, 178] или углеродом и хлором [1, 99, 114, 179]. Он был также получен действием хлора на сульфид тория [114]. Если указанные реакции проводятся с недостаточными предосторожностями и допускается контакт с влагой или кислородом, то в виде загрязнения или даже как единственный продукт реакции получается оксихлорид тория. ThOCl_2 при нагревании в глубоком вакууме подвергается частичному разложению [75] на двуокись тория и его тетрахлорид, который возгоняется при температуре выше 750° . Чистый тетрахлорид тория, как утверждают [99, 180], плавится при 770° и кипит [180] при 921° . Зависимость давления пара (в миллиметрах ртутного столба) от температуры для жидкого ThCl_4 выражается уравнением.

$$\lg p = -\frac{36\,500}{4,57T} + 9,57.$$

Теплота возгонки ThCl_4 равна 59 ккал/моль, теплота испарения [180] 36,5 ккал/моль. Пары ThCl_4 при температурах выше 1000 — 1100° в значительной мере диссоциированы [173, 181], продукты диссоциации не идентифицированы.

Хлорид тория хорошо растворим в воде. Установлены его гидраты с 8, 7, 4 и 2 молекулами воды [75, 99, 145]. Нагревание дигидрата

дает последовательно в качестве продуктов гидролиза $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ThOCl_2 [75]. Появлялись также сообщения, в которых утверждалось, что были получены гидраты хлорида [171, 182], оксихлорида [177, 182] и основного хлорида тория [171, 182] другого состава, чем указано выше. Хлорид тория образует также кристаллосольваты с другими донорами электронов, помимо воды, например с аммиаком [75, 179, 183], аминами [179], спиртами и кетонами [171, 182, 184].

Известны безводные двойные соли хлорида тория с хлоридами щелочных металлов типа M_2ThCl_6 для всех солей, типа MThCl_5 — для лития и аммония, типа M_4ThCl_8 — для рубидия и цезия [75]. Соли типа M_2ThCl_6 образуются также с хлоридами пиридина и хинолина [171, 182]. Из водных растворов могут быть получены двойные соли, содержащие 1 молекулу KCl или NaCl , 2 молекулы CsCl , RbCl или NH_4Cl и от 8 до 10 и более молекул воды на 1 молекулу соли [75, 114, 145, 172]. Нагревание этих двойных солей приводит к образованию безводных двойных солей с $\text{Th}(\text{OH})\text{Cl}_3$, за исключением двойной аммонийной соли, которая дает [75] NH_4ThCl_5 . Двойная соль образуется [95, 145] и с PtCl_4 . Описан также смешанный хлорфосфат тория [185].

Как утверждают, хлорид тория [171] реагирует с бензальдегидом, салициловым альдегидом или метилсалицилатом, образуя при отщеплении хлористого водорода (в молекулу которого водород переходит из органической группы) соответственно $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{Cl}_2$, $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})\text{Cl}_3$ и $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3)\text{Cl}_3$.

Бромиды тория. Тетрабромид тория [1] образуется при действии брома на металлический торий [95, 110], его карбид [110] или гидрид [119], а также при действии бромистого водорода на гидрид тория [119]. Его получение можно также осуществить взаимодействием паров брома со смесью двуокиси тория и углерода [99, 124, 179, 180, 186] или действием смеси однохлористой серы и бромистого водорода на двуокись тория [187]. Бромид может быть возогнан при температуре выше 600° . Его давление насыщенного пара (в миллиметрах ртутного столба) удовлетворяет уравнению [180].

$$\lg p = -\frac{44\,000}{4,57T} + 11,73.$$

Точка кипения ThBr_4 равна 857° , точка плавления его $679 \pm 3^\circ$ [180]. Теплота возгонки ThBr_4 равна 44 ккал/моль, теплота испарения 34,5 ккал/моль. Сообщалось о существовании нескольких гидратов этой соли, содержащих 12 [75], 10 [75, 171], 8 [99, 188] и 7 [75, 182] молекул воды на атом тория. Как и у других галогенидов, нагревание гидратированной соли вызывает ее гидролиз, приводящий к образованию гидратированного $\text{Th}(\text{OH})\text{Br}_3$ и затем ThOBr_2 [75]. ThBr_4 образует соединения, аналогичные гидратам, с аммиаком [179, 189], некоторыми аминами [171, 182], спиртами, сложными эфирами и ацетонитрилом [189]. Оксидобромид тория [187] образует несколько гидратов [171, 182], а также смешанные сольваты с водой и органическими соединениями, такими, как бензальдегид и его замещенные производные [171].

Двойные соли бромида тория известны мало. Берцелиус [1], повидимому, получил двойную соль с бромидом калия. Описан также торийдипиридингексабромид [171, 182]. Известен также смешанный бромфосфат тория [185]. Одним из осложнений при получении бромидов тория является чувствительность этих соединений к свету. Отмечено также, что бромид обладает большей склонностью к гидролизу, чем хлорид.

Иодиды тория. Соединение ThI_4 может быть получено действием иода на металлический торий [95, 110] или иодистого водорода на гидрид

тория [119]. Точка плавления ThJ_4 равна $566 \pm 2^\circ$, точка кипения его 837° . Давление насыщенных паров (в миллиметрах ртутного столба) жидкого ThJ_4 удовлетворяет уравнению [180]

$$\lg p = -\frac{31\,500}{4,57T} + 9,09.$$

Теплота испарения ThJ_4 равна $31,5$ ккал/моль. При нагревании или под действием света гидратированная соль разлагается с выделением иода; другие продукты разложения не идентифицированы. Тетра-иодид тория весьма легко гидролизует даже в твердом состоянии. Из спиртового раствора иодистого водорода при взаимодействии его с гидроокисью тория [75, 171, 182] выделяется $\text{Th}(\text{OH})\text{J}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [171, 182] в большем количестве, чем $\text{ThJ}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Последующими ступенями разложения [75] являются $\text{ThOJ}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и ThOJ_2 ; последний на свету желтеет. Описаны [190] двойные соли с иодидом ртути (II) состава $\text{Hg}_2\text{ThJ}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}_5\text{ThJ}_{14} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. О низших иодидах тория см. на стр. 58.

Иодаты тория. Если к азотнокислому раствору ториевой соли добавить какого-либо растворимого иодата, то иодат тория осаждается [145, 191] даже при 50%-ной концентрации кислоты [192]. Высушивание над серной кислотой дает безводное соединение $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ [145, 171], которое может быть прокалено до двуокиси тория. При добавлении к азотнокислому раствору ториевой соли достаточного количества иодата калия образуется, как утверждают [193], крайне нерастворимый $\text{KTh}_4(\text{JO}_3)_{17} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, но его существование нельзя считать точно установленным [273, 277].

Добавление периодата к нейтральному раствору ториевой соли ведет [145] к образованию осадка переменного состава. $\text{ThHJO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осаждается при добавлении раствора парапериодата натрия в разбавленной азотной кислоте [194]. Осадок устойчив и не изменяется под действием кипящей воды, но разлагается с выделением иода и кислорода при сильном нагревании [194].

Сульфиды тория. Сульфиды тория могут быть получены действием сероводорода на металлический торий [1, 95, 110], галогениды [195, 196] или гидрид тория [119, 197, 198], действием серы на металлический торий [1, 80, 95, 110, 199] или его карбид [110], действием сероуглерода с водородом на двуокись тория [114], а также обработкой смеси хлоридов тория и калия газообразным сероводородом [195, 196]. Эффективно также действие сероводорода на смесь двуокиси тория с углеродом [197, 198]. При обработке нейтральных водных растворов ториевых солей сероводородом выпадает осадок, который, вероятно, является гидроокисью тория, а не его сульфидом [1]. Соединению ThS_2 , полученному по одному из перечисленных выше методов, приписывается цвет от желтого до черного, но есть основания предполагать, что одновременно с ним были получены и другие сульфиды (см. ниже). Препараты, идентичность которых была проверена рентгенографическим анализом, согласно описаниям [197—199], окрашены в пурпурный и коричнево-фиолетовый цвет. Дисульфид тория (плотность 7,36) плавится [197, 198] при 1905° и разлагается до низших сульфидов. Это соединение разлагается при сплавлении со щелочами [114], чего, повидимому, не происходит с ним при обработке водными растворами щелочей [80]; на него лишь медленно действует разбавленная соляная кислота и более быстро азотная [114].

Дисульфид тория при нагревании в вакууме образует черное соединение, плавящееся при $1770 \pm 30^\circ$ и имеющее состав [47, 197, 198] Th_7S_{12} . Соединением с более низким содержанием серы является полуторный

сульфид Th_2S_3 [47, 197—199], который может быть получен термическим разложением высшего сульфида, взаимодействием высших сульфидов с вычисленным количеством гидрида тория, а также обработкой металлического тория или низших сульфидов надлежащим количеством серы (эти методы приготовления применимы ко всем низшим сульфидам). Полуторный сульфид окрашен в коричневый цвет, обладает металлическим блеском и плавится при температуре от 1900 до 2000° без заметного улетучивания. Он легко может быть подвергнут механической обработке и распиливанию и является довольно хорошим проводником электричества с удельным сопротивлением меньше 0,01 ом · см. Th_2S_3 диамагнитен. Он вполне устойчив на воздухе и в воде, но легко растворяется в соляной кислоте, имеющей концентрацию в несколько раз выше нормальной. Он, повидимому, не взаимодействует с водными растворами щелочей [80]. Моносульфид ThS [47, 197—199] имеет серебристый металлический блеск. При точке плавления (выше 2200°) давление его паров неощутимо. Будучи хорошо уплотнен путем спекания (плотность 9,56) ThS может быть подвергнут механической обработке, распилен, отполирован подобно металлу. ThS диамагнитен. Он медленно растворяется в холодной соляной кислоте 1—3 н. концентрации.

При нагревании металлического тория с серой, взятой в количестве 10 молей на 1 граммом тория, образуется масса, после обработки которой сероуглеродом остается стабильный твердый продукт [199], близкий по составу к $\text{ThS}_{2,36}$ и при нагревании разлагающийся до дисульфида.

Оксисульфид тория ThOS может быть получен несколькими способами, в том числе обработкой двуокиси тория сероуглеродом [200] и безводного хлорида тория сероводородом [123, 200]. Если получение дисульфида тория производится в присутствии кислорода, в виде примеси может образоваться также ThOS . Оксисульфид тория имеет желтую окраску. Он лишь медленно разрушается под действием разбавленных кислот, а при взаимодействии с металлическим торием разлагается на двуокись и сульфиды тория [201]. Углерод также взаимодействует с кислородом, входящим в состав оксисульфида тория [202].

Сульфаты тория. Сульфат тория [1] образуется путем замещения из других соединений тория. Если к концентрированному раствору нитрата тория добавить крепкой серной кислоты, осаждаются кристаллы гидратированного сульфата тория. Процесс, однако, даже при повышенных температурах протекает крайне медленно, и эта медленность в достижении равновесия характерна для систем, образованных сульфатом тория. Низшие гидраты этой соли устойчивы в продолжении значительного времени при условиях, в которых они не представляют равновесной фазы, например в контакте с водой, и из жидкой фазы часто выделяются метастабильные гидраты сульфата тория. При изучении этих систем было установлено, что твердой фазой с наименьшей растворимостью в области температур 0—45° является гидрат с 9 молекулами кристаллизационной воды [1, 145, 203, 204]. Октогидрат, хотя он и более растворим, часто выкристаллизовывается первым [145, 181, 203, 205], а при некоторых условиях может появиться и гексагидрат [203, 206]. При более высокой температуре существует тетрагидрат, который является равновесной формой [204] выше ~48°. Как гексагидрат, так и тетрагидрат, хотя и в метастабильном состоянии, остаются неизменными в контакте с водой при комнатной температуре в течение долгого времени. При нагревании высших гидратов образуется дигидрат, однако, по утверждению Роллефсона (неопубликованные данные), тетрагидрат при тех же условиях не теряет воду. Детальное рентгенографическое исследование может помочь в выяснении структурных соотношений, связанных с этими явлениями.

Подробное обсуждение более старых литературных данных о системах, образованных сульфатом тория, можно найти в другой работе [207].

Сульфат тория полностью дегидратируется [176, 181, 208] при температуре 350—400°, а при более высокой температуре начинает диссоциировать с выделением серного ангидрида без каких-либо признаков образования основной соли [209]. Однако гидратированный ThOSO_4 может быть получен различными путями, например нагреванием растворов сульфата тория или гидратов сульфата тория; он содержит 1, 2, 3 или 5 молекул воды на 1 молекулу соли [210—214]. Сообщалось также о существовании различных конденсированных фаз неопределенного состава [208, 210]. Моногидрат, как было показано [278], имеет состав $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$.

Сульфаты щелочных металлов, за исключением сульфата лития [145, 215], а также сульфат аммония образуют с сульфатом тория ряд безводных и гидратированных двойных солей. Сульфат аммония образует соединения, содержащие 1, 2, 3, и 4 молекулы на 1 молекулу сульфата тория [145, 171, 212, 214]. Натрийторийтрисульфат образует [145, 171, 212, 214] кристаллогидраты с 4, 6 и 12 молекулами воды. Сульфат калия образует двойные соли, в которых отношение числа его молекул к числу молекул сульфата тория равно 1, 2 и 3,5 [1, 114, 131, 171, 212 и 214], а рубидий и цезий образуют гидратированные двумя молекулами воды рубидий- и цезийторийтрисульфаты [216]. Сульфат одновалентного таллия, как утверждают, также образует соединения, содержащие 1 и 3,5 молекулы этой соли на 1 молекулу сульфата тория [217]. Описан также дигидрат олово-(IV)-торийтетрасульфата [218]. Существуют двойные соли сульфата тория с серной кислотой [216], а также с сульфатами азотистых оснований [162].

Сульфиты тория. При растворении сульфита щелочного металла или сернистого ангидрида в растворе ториевой соли, лучше всего нейтральном, образуется белый осадок [114, 145, 219—221]. Этот осадок немного растворим в избытке сульфита [220, 221]. выпадающие в осадок соединения, повидимому, имеют переменный состав, который зависит от метода осаждения. Точный состав чистых соединений еще нельзя считать установленным, хотя в опубликованных сообщениях [145, 220, 221] им и была приписана формула $\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Существуют также двойные сульфиты [220, 221].

Карбиды тория. Диаграмма состояния системы торий — углерод [48, 49] показывает на существование двух карбидов: ThC и ThC_2 . Дикарбид плотностью 8,98 [110] при 18° может быть получен нагреванием металлического тория [48, 49], его окисла [110, 222] или безводного сульфата [223] с углеродом в электрической дуге, электрической или индукционной печи. ThC может быть получен взаимодействием металла с надлежащим количеством углерода [48, 49]. ThC_2 плавится при $2655 \pm 25^\circ$ [48, 49, 74], а ThC — при $2624 \pm 25^\circ$ [48, 49].

Дикарбид тория сгорает на воздухе до двуокиси и взаимодействует с парами серы, селена, а также с аммиаком [110]. Галоиды реагируют с карбидом, образуя безводные галогениды [110, 166]. Карбид легко гидролизуются водой или влагой воздуха [48, 49, 110, 224]. Один из анализов продуктов гидролиза [224] показал следующие результаты: 59,46% водорода, 3,16 метана, 10,72 этана, 1,36 пропана, 0,86 бутана, 2,85 этилена, 15,22 ацетилен, 6,37% пропилен и высших гомологов. Большой процент соединений с двойной углеродной связью находится в согласии с другими признаками присутствия группы C_2 [35].

Карбонаты тория. Гидроокись тория сильно поглощает углекислоту [1, 75, 114, 134]. Конечным продуктом этой реакции является

гидратированный [75] ThOCO_3 . Гидраты оксикарбоната тория получают также при действии карбонатов натрия или аммония на раствор ториевой соли. Карбонат тория растворим в избытке щелочного карбоната [114, 145, 158] с образованием комплексного соединения. Это комплексное соединение настолько прочно, что предотвращает осаждение тория аммиаком, фторидами или кислыми фосфатами. Едкий натр осаждает из него торий [139].

Двойные соли состава $\text{K}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [171] и $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \times 12\text{H}_2\text{O}$ [145, 171] могут быть получены кристаллизацией из растворов комплексного соединения при добавлении к ним спирта. Натриевая соль может быть гидратирована до тетрагидрата и дигидрата [145]. Существует также таллий-(I)-торийпентакарбонат [171]. Карбонат аммония дает двойную соль [171] $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Оксалаты тория. Щавелевая кислота количественно осаждает торий [1, 114] даже из 2 М растворов по азотной кислоте [225]. Условия этого осаждения были всесторонне изучены, поскольку начиная с первой работы, посвященной торию, эта реакция представляла интерес как метод его аналитического определения [71]. Состав воздушного оксалатного осадка определяется [157, 226, 227] формулой $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Высушивание осадка над серной кислотой (примерно 75%-ной концентрации или выше) приводит к образованию дигидрата [145, 226]. Нагревание [114] до 100° или сушка в вакууме дает тот же результат. Как утверждают, дальнейшее нагревание до 160° снижает содержание воды до 0,75 моля на 1 моль тория [227]. Оксалат тория практически нерастворим [227] в воде и кислотах с концентрациями до 3—4 н. (например, в 100 г 3,2 н. серной кислоты растворяется только 0,070 г соли), но растворяется в растворах оксалатов аммония или калия [139, 157, 228, 229], из которых торий не осаждается аммиаком [228]. Из растворов в концентрированных кислотах могут быть получены оксалатонитраты или оксалатохлориды тория [208, 225, 227]. Прокаливание оксалатов дает двуокись тория.

Хорошо известны двойные оксалаты тория со щелочными металлами. С оксалатом аммония были получены двойные соли $(\text{NH}_4)_2\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$, $(\text{NH}_4)_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ [$=\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4\text{NH}_4)_4$?] и $(\text{NH}_4)_6\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ различной степени гидратации [157, 230]. С оксалатами калия и натрия получены двойные соли $\text{K}_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1, 145, 171] и $\text{Na}_4\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [171, 231]. Описан также [230] тройной оксалат тория, лантана и аммония.

Ториевые соли различных органических кислот. В ходе поисков аналитиками осадителей для отделения тория от редких земель было испытано взаимодействие растворов ториевых солей с большим числом органических кислот. При этом в большинстве случаев исследователи стремились только к установлению возможности осаждения продукта, который затем мог бы быть прокален до окисла. Этим объясняется отсутствие определенных сведений относительно состава и однородности полученных осадков. Более того, условия, благоприятствующие осаждению тория (обычно кипячение нейтрального раствора), являются такими, что они приводят к образованию нечистых или в различной степени гидролизированных фаз. Исключения, помимо того, составляют осадки, полученные с *m*-нитробензойной и себаценовой кислотами, а также с 4-нитро-3-метил-1-*n*-нитрофенилпиразолоном-5. *m*-Нитробензойная кислота количественно осаждает торий из нейтральных растворов. Осадок, высушенный на воздухе при 115°, имеет состав $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO})_4$ [191, 273]. Это соединение легко растворимо в минеральных и уксусной кислотах, а также в ацетоне, но не в спирте или эфире. Комплексообразующие агенты, например тартраты или карбонаты, растворяют этот осадок. 4-нитро-3-метил-1-*n*-нитрофенилпиразолон-5 осаждает торий из кипя-

щего 2,5—3%-ного уксуснокислого раствора в виде соли [63], имеющей, повидимому, состав $\text{Th}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соль легко высушивается [273]. Осадок, полученный действием себациновой кислоты, после высушивания имеет состав $\text{Th}[\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{COO}]_2$.

Хотя можно предположить, что при надлежащих условиях другие кислоты также должны бы давать нормальные соли, в действительности, как показывает анализ, в осадок выпадают в этих случаях основные соли. Так, осадок, получающийся при кипячении ацетата натрия с нитратом тория [1, 114, 145], имеет состав, приблизительно выражаемый формулой [232] $\text{ThO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадок, образуемый формиатом натрия [1, 114], содержит лишь от 1,5 до 2 кислотных остатков на атом тория [232], хотя описана также соль состава $\text{Th}(\text{HCO}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [145]. В осадках, образованных лимонной и винной кислотами, на 1 атом тория приходится 1 кислотный остаток [145, 232], а в осадке, образованном яблочной кислотой, 1,5 [23]. Двойные соли яблочной кислоты являются также основными солями [171]. Они растворяются в растворах формиатов и ацетатов. Существуют [1, 145] двойной тартрат $\text{ThK}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, так же как и некоторые основные двойные тартраты [171]. В осадках, образованных с солями тория фумаровой [233], салициловой [234], *о*- и *п*-аминобензойными кислотами [235], на 1 атом тория приходится 1 кислотный остаток. Антралиловая кислота образует безводный осадок, в котором на 1 атом тория приходится 2 кислотных остатка [235], тогда как *о*-хлорбензойная кислота дает осадок [236], состав которого, повидимому, выражается формулой $\text{Th}(\text{OH})(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В качестве осадителей тория изучались также коричная, малеиновая, пикриновая и фталевая кислоты [233, 237]; галловая, дубильная, олеиновая, линолевая, *п*-толуиловая, оксиизофталевая и бензойная кислоты [191, 237, 238]; себациновая, феноксиуксусная, слизевая, анисовая, аспарагиновая и метил-янтарная кислоты, а также моноанилид щавелевой кислоты [2]; фениларсоновая [239], *п*-диметиламиноазофениларсоновая [240], янтарная [140] и хинальдиновая [279] кислоты; фитин [280] и, несомненно, другие кислоты. Несколько необычно ведет себя двухосновная 3-окси-2-нафтойная кислота, которая из водных растворов пиридина осаждает вещество, состав которого выражается формулой $\text{Th}_3(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3)_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ [281]. При нагревании оно превращается в динафтоат тория [281].

Многие органические ионы образуют с торием комплексы, которые препятствуют его осаждению (например, в виде гидроокиси или оксалата) и требуют тщательного соблюдения условий осаждения. Некоторые из солей, в состав которых входят эти ионы, могут быть использованы для растворения ториевых соединений. Это, в частности, относится к солям лимонной [1, 114], винной [1, 114, 191] и салициловой [241] кислот. Салицилат растворим в смесях хлороформа и этилацетата; экстрагирование этим растворителем может быть использовано для освобождения тория от примесей редкоземельных элементов, присутствующих вместе с ним в водных растворах [242]. Сульфосалициловая кислота также образует достаточно прочные комплексы, вследствие чего препятствует осаждению тория аммиаком [241]. Высокая растворимость нитробензолсульфоната тория, повидимому, связана с комплексобразованием. Анион яблочной кислоты также образует комплексы [243], как, повидимому, и любой другой органический ион, способный к образованию клешневидных соединений. Даже ацетаты и формиаты могут растворять некоторые ториевые осадки [233].

Соединения с 1,3-дикетонами. С ацетилацетоном [30, 171] и подобными ему веществами торий образует соединения типа $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$. Четыре молекулы дикетона в энольной форме теряют водородные ионы

и, сочетаясь с ионом тория, образуют клешневидную структуру. Поэтому количественная сторона образования этих соединений зависит как от концентрации водородных ионов, так и от концентрации реагента. Клешневидные соединения могут быть экстрагированы из водных растворов такими растворителями, как бензол. Поскольку стремление к образованию клешневидных соединений при данной кислотности больше у четырехзарядного положительного иона тория, чем у ионов с меньшим зарядом, на этом может быть основан метод отделения тория от элементов с другим зарядом ионов. Трифторацетилацетон [244] и тиофенкарбонилтрифторацетон [244] являются более эффективными реагентами, чем сам ацетилацетон. Тиофенкарбонилтрифторацетоном пользовались при изучении образования торием комплексов с различными анионами, присутствие которых влияло на распределение тория между бензольной и водной фазами [24, 25] (стр. 59).

Соединение тория с ацетилацетоном может быть получено путем добавления спиртового раствора ацетилацетона к слабой спиртовой суспензии гидроокиси тория [30] или путем добавления раствора ацетилацетона в минимальном количестве аммиака к раствору, содержащему торий. Осадок может быть перекристаллизован из спирта; он также растворим в хлороформе, эфире и дибромэтано [30]. Чистый ацетилацетонат тория плавится при 171° . Он обладает давлением пара около $3,2 \cdot 10^{-4}$ мм при 100° и возгоняется [245] под давлением 0,1 мм при 160° . Как указывают [246], под давлением 8—10 мм ацетилацетонат может кипеть при 260 — 270° со слабым разложением, а при атмосферном давлении при 260° наступает полное разложение. Бензоилацетон и дибензоилметан [282—284] образуют аналогичные соединения.

Различные органические соединения. Купферрон (аммонийфенилнитрозогидроксилламин) количественно осаждает торий из разбавленных уксуснокислых растворов [247] или из растворов с карбонатом аммония [248]. Относительно состава осадка данных нет. В качестве осадителей тория применяются также 8-оксихинолин (оксин) [249] и 7-иодо-8-оксихинолинсульфокислота (феррон, лоретин) [250]. Первый образует соединение состава [251, 252, 285] $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, окрашенное в оранжево-красный цвет. Пятая молекула оксина может быть удалена возгонкой при 160 — 170° или экстрагированием спиртом, причем образуется светложелтый тетраоксинат. С ферроном образуется соединение [273] состава $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_4\text{OSO}_3\text{NJ})_2$. Торий реагирует также с 2-окси-3,6-сульфонафталиназобензол-2-арсиновой кислотой* с образованием растворимого окрашенного комплекса [69]. Меркаптобензотиазол образует нерастворимое соединение $\text{Th}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_4$ [286].

Диоксихиноны, 2,5-оксихинон [294], 2,5-диокси-1,4-бензохинон и 3,6-диокси-2,5-дифенилпарабензохинон [295], несколько родственные 1,3-дикетонам (стр. 79), образуют соединения тория, содержащие 2 моля хинона на 1 моль тория.

Фосфиды тория. Фосфид тория Th_3P_4 был получен прямым соединением элементов [1, 50, 51], нагреванием тетрахлорида тория с парами фосфора [99] и взаимодействием гидрида тория с фосфином [119]. Соединение имеет темный серо-стальной цвет, практически не взаимодействует с водой и щелочами, выделяет фосфин при действии разбавленных кислот [50, 51] и может быть прокалено до фосфата тория [1]. Существует также иссиня-черный субфосфид ThP [50, 51].

Фосфаты тория. Ортофосфат тория осаждается из кислого раствора в виде студенистого осадка, который может быть превращен в кристал-

* См. примечание редактора на стр. 64. — *Прим. ред.*

лический длительным нагреванием с маточным раствором при повышенных температурах [253]. В равновесии с раствором могут находиться три фазы: $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, относительные количества которых определяются концентрацией кислоты в растворе [145, 254, 255]. Некоторые фосфаты имеют весьма малую растворимость в воде и трудно растворяются в сильных кислотах. Была также получена гидратированная соль состава $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1, 139, 145]. Известен ряд двойных фосфатов, таких, как $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ [256], $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2$ [124]; сообщалось также о существовании $\text{K}_{12}\text{Th}_3(\text{PO}_4)_8$ и $\text{Na}_5\text{Th}(\text{PO}_4)_3$ [124]. С фосфатами щелочно-земельных элементов торий образует двойные соли типа $\text{MTh}(\text{PO}_4)_2$ [185]. Существуют также двойные соли другого типа: ThClPO_4 и ThBrPO_4 [185] и $\text{Th}(\text{SO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [255].

Высокотемпературные реакции дают метафосфаты, например $\text{Th}(\text{PO}_3)_4$ [185, 257, 258], натрийторийметафосфат [258] и $\text{Th}(\text{PO}_3)_2\text{SO}_4$ [259]. Пирофосфорная кислота и пирофосфат натрия осаждают $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который растворяется в избытке реагента с образованием стабильного комплекса. Известна также безводная соль [260, 261, 273]. Соединение $\text{Na}_4\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено кристаллизацией [145] из раствора тория с пирофосфатом натрия. Субфосфат тория $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ растворим в воде, кислотах и щелочах. При прокаливании он дает пирофосфат тория [260, 261]. Были получены также гипофосфиты и фосфиты тория [262].

Хроматы тория. Нормальный хромат $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ осаждается [232, 263, 264] при добавлении бихромата к раствору ториевой соли [1, 114, 232]. Имеются также сведения о существовании моногидрата этой соли [263]. При большей кислотности, например в крепких растворах хромовой кислоты, равновесной твердой фазой в системе $\text{ThO}_2\text{—CrO}_3\text{—H}_2\text{O}$ является [263, 264] соль состава $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, значительно более растворимая, чем нормальная соль. Последняя нерастворима в воде, но растворима в минеральных кислотах средней концентрации. Добавление расчетных количеств хромата к раствору ториевой соли дает количественное осаждение тория в виде желтой смеси хромата и гидроокиси, которая при нагревании с маточным раствором, содержащим избыток хромата, превращается в нормальный оранжевый хромат тория [263, 264]. Была изучена соль состава $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [263, 264, 265].

Молибдат тория. При добавлении раствора молибдата аммония или молибдатов щелочных металлов к раствору соли тория образуется бледно-желтый студенистый осадок [1, 64, 114], который содержит 2 атома молибдена на 1 атом тория [64]. Состав этого соединения, таким образом, можно выразить формулой $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, в которой значение x неизвестно. Если реакция проводится в разбавленном уксуснокислом растворе, она протекает стехиометрически, а поэтому осаждение может быть произведено как титрование с внешним индикатором [64]. Осадок растворим в минеральных кислотах, повидимому, с образованием комплексов, поскольку шавелевая кислота не осаждает тория из таких растворов. Описано получение методом сплавления [266] безводного $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$, а также ряда своеобразных смешанных солей. Состав этих солей был представлен формулами [267] $12\text{MoO}_3 \cdot 4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $12\text{MoO}_3 \times 4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; $12\text{MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $12\text{MoO}_3 \times 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $12\text{MoO}_3 \cdot 4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2$. Они рассматриваются как соли [267], образованные комплексным ионом $\text{Th}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6^{2-}$.

Различные нерастворимые соли тория. Ферроцианид тория, имеющий, как полагают [1, 145], состав $\text{ThFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образуется в виде весьма мало растворимого белого осадка при добавлении ферроцианида калия

к нейтральному или слабокислому раствору соли тория. Другими комплексными нерастворимыми соединениями тория являются $\text{ThPt}_2(\text{CN})_8 \times 16\text{H}_2\text{O}$ [145] и $\text{Th}(\text{HVO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [145, 191, 254]. Осадки неустановленного состава получены при действии на раствор ториевой соли вольфраматов [1, 191], арсенатов [1, 191] и боратов [1].

Бориды и боргидриды тория. Соединения ThB_4 и ThB_6 могут быть получены взаимодействием между двуокисью тория и бором в электрической печи [94], а также непосредственным взаимодействием элементов [52, 53, 268]. Соединения имеют металлический вид. Боргидрид тория $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ получают обработкой безводного тетрафторида тория боргидридом алюминия [31]. Боргидрид тория представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся при 204° . Оно имеет давление пара, равное 0,2 мм при 150° , и может быть возогнано. Боргидрид тория растворим в этиловом эфире в количестве 20 г на 100 мл растворителя и может быть извлечен в виде сольвата с двумя молекулами эфира. Этот сольват разлагается на эфир и боргидрид при нагревании в вакууме. Боргидрид тория может быть выставлен на воздух, и небольшие его количества могут быть введены в воду без взрыва. При 300° пары его могут быть разложены на водород и ThB_4 . Последний может образовывать на стенках реакционной трубки зеркало металлического вида.

Соединения тория с селеном. Черные селениды тория образуются в результате взаимодействия между парами селена и карбидом [110], силицидом [98] или хлоридом [99] тория, а также между селенистым водородом и бромидом тория [99].

Был обнаружен селенат тория $\text{Th}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде хорошо образованных кристаллов [145]; описан также аморфный селенит $\text{Th}(\text{SeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [145, 287, 288].

Соединения тория с кремнием. Интерметаллическое соединение ThSi_2 было получено действием кремния на двуокись тория, но лучшие образцы получаются при проведении взаимодействия между элементами в присутствии алюминия или взаимодействием между фторсиликатом калия, двойным фторидом калия и тория и металлическим алюминием [98]. Это соединение [54], имеющее удельный вес 7,79, реагирует с галоидами, кислородом, парами серы и селена, газообразным хлористым водородом. Оно растворяется в водных растворах галоидных кислот с последующим образованием осадка фторида в плавиковой кислоте и осадка кремневой кислоты в других кислотах. Ни азотная кислота, ни концентрированная серная не реагируют с ThSi_2 , но разбавленная серная кислота взаимодействует с ним подобно соляной кислоте. ThSi_2 горит в расплавленном каустике, но на него не действует водный 10%-ный раствор щелочей.

Описано [123] образование двойного силиката $\text{K}_2\text{ThSi}_2\text{O}_7$ из растворов во фториде калия.

Соединения тория с теллуром. При восстановлении $\text{ThTeO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ водородом с последующей промывкой соляной кислотой и водой образуется [289] интерметаллическое соединение Th_3Te . Оно разрушается при действии горячей концентрированной серной кислоты, а также при сплавлении с карбонатом калия. Оно не разрушается царской водкой и лишь слабо взаимодействует с бромом и бромной водой [289]. Прокаливание его на воздухе дает двуокись тория.

Различные интерметаллические соединения тория. Соединение тория с бериллием имеет формулу ThBe_{13} [269]. В системе алюминий — торий существует соединение [93] ThAl_7 , а также соединение или соединения более богатые торием, которыми, возможно, являются (а быть может, и не являются) описанные в литературе ThAl_3 и ThAl_4 [98, 100, 270 и

271]. В системе медь — торий обнаружены соединения [93] Cu_4Th , фаза [60, 272] Th_2Cu и, возможно, ThCu_2 [60]. Найдено, что железо, кобальт и никель образуют ряд аналогичных соединений, которые могут быть представлены формулами Th_7M_3 , ThM [59], ThM_{2-3} , ThM_5 и ThM_{12} [59, 60, 290, 291]. О соединении Th_2Ni сообщалось ранее [75, 290], так же как и $\text{Th}_2\text{Ni}_{15}$ и ThNi_9 [290]. Торий и ртуть взаимодействуют при 350° с образованием интерметаллического соединения, состав которого может быть представлен в виде $\text{ThHg}_{1,33-3,0}$, поскольку сплавы в указанном интервале составов имеют одинаковые рентгенограммы, аналогичные рентгенограмме * UHg_3 . Натрий образует соединение Na_4Th [93]. Цинк дает соединение Th_2Zn .

ЛИТЕРАТУРА

1. Berzelius J. J., Svenska Vetenskapsakad. Handl., **9**, 1 (1829); Pogg. Ann., **16**, 385—415 (1829).
2. Smith T. O., James C., J. Am. Chem. Soc., **34**, 281 (1912).
3. Hyde E. K., Wolf M. J., Paper 3.12 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
4. Newton A. S., Johnson O., Tucker W., Fisher R. W., Lipkind H., Paper 8.6 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
5. Templeton C. C., Hall N. F., J. Phys. Colloid Chem., **51**, 1441—1449 (1947).
6. Rothschild B. F., Templeton C. C., Hall N. F., J. Phys. Colloid Chem., **52**, 1006—1020 (1948).
7. Yaffe L., Can. J. Research., **B27**, 638—645 (1949).
8. Imre L., Z. anorg. u. allgem. Chem., **164**, 214 (1927); **166**, 1 (1927).
9. Misciattelli P., Phil. Mag. [7] **7**, 670 (1929); Gazz. chim. ital., **60**, 833 (1930).
10. Bock R., Bock E., Z. anorg. Chem., **263**, 146—168 (1950).
11. Warf J. C., Report AECD-2654, July 1949.
12. Anderson J. S., D'Eye R. W. M., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2), S244—S248.
13. Hayek E., Rehner T., Experientia, **5**, 114 (1949).
14. Hayek E., Rehner T., Franck A., Monatsh., **82**, 575 (1951).
15. Eyring L., Westrum E. F., Jr., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5555—5556 (1950).
16. Westrum E. F., Jr., Robinson H. P., Paper 6.50 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
17. Latimer W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2d ed., p. 297, Prentice-Hall, Inc., New York, 1952.
18. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., **1**, 515—548 (1933).
19. Rice O. K., Electronic Structure and Chemical Binding, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1940, p. 316.
20. Prins J. A., J. Chem. Phys., **3**, 72—80 (1935).
21. Kasper J., dissertation, Johns Hopkins University, 1941.
22. Eister W. K., Monet G. P., Steahly F. L., Report Mon-N-139, Aug. 9, 1946.
23. Barendregt F., Tom S., Physica, **17**, 817—820 (1951).
24. Day R. A., Jr., Stoughton R. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5662—5666 (1950).
25. Zebroski E. L., Alter H. W., Heumann F. K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5646—5652 (1951).
26. Dodgen H. W., Rollefson G. K., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2600 (1949).
27. Waggener W. C., Stoughton R. W., J. Phys. Chem., **56**, 1 (1952).
28. Calvin M., Report CN-2486, Dec. 1, 1944.
29. Fry A. J., Barney J. E., Stoughton R. W., Report AECD-2429, 1948.
30. Urbain G., Bull. soc. chim., [3] **15**, 347—349 (1896).
31. Hoekstra H. R., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2488—2492 (1949).
32. Hönigschmid O., Z. Elektrochem., **22**, 19 (1916).
33. Hönigschmid O., Horovitz S., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kl., Abt. IIa, **125**, 149 (1916); Monatsh., **37**, 305 (1916).
34. Seaborg G. T., Thompson S. G., Glass R. A., J. Am. Chem. Soc., готовится к печати.
35. Hunt E. B., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4777—4781 (1951).
36. Burgers W. G., Van Liempt J. A. M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **193**, 144—160 (1930).

* По неопубликованным данным Спеддинга и других исследователей.

37. Ames Atomic Energy Laboratory, Ames, Iowa, неопубликованные данные.
38. Rundle R. E., Shull C. G., Wollan E. O., *Acta Cryst.*, **5**, 22—26 (1952).
39. Nottorf R., Wilson A., Rundle R., Newton A., Powell J., Paper 7.6 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952; Report CC-2722, 1945.
40. Zachariasen W. H., Report CC-2166, 1944.
41. Zachariasen W. H., *Phys. Rev.*, **73**, 1104—1105 (1948).
42. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 388 (1949).
43. Zachariasen W. H., Reports MDCC-1153, 1947, MDCC-1675, 1948; *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2147 (1948).
44. Zachariasen W. H., Report MDCC-1151, 1947; *Acta Cryst.*, **1**, 265 (1948).
45. Zachariasen W. H., Report AECD-2162, 1948; *Acta Cryst.*, **2**, 390 (1949).
46. Mooney R. C. L., *Acta Cryst.*, **2**, 189—191 (1949).
47. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 288—291, 291—296 (1949).
48. Wilhelm H. A., Chiotti P., Report AECD-2718, 1949; *Trans. Am. Soc. Metals*, **42**, 1295 (1950).
49. Chiotti P., Report AECD-3072, 1950.
50. Strotzer E. F., Biltz W., Meisel K., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **238**, 69—80 (1938).
51. Meisel K., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **240**, 300—312 (1939).
52. Zalkin A., Templeton D. H., Report AECD-2762, Nov. 22, 1949; *J. Chem. Phys.*, **18**, 391 (1950).
53. Allard G., *Bull. soc. chim. France*, **51**, 1213—1215 (1932).
54. Brauer G., Mitius A., *Z. anorg. Chem.*, **249**, 325—339 (1942).
55. Wilhelm H. A., Newton A. S., Daane A. H., Neher C., Chap. 8 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17A, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
56. Brauer G., *Naturw.*, **26**, 710 (1938).
57. Rundle R. E., Baenziger N. C., Wilson A., McDonald R. A., Chiotti P., неопубликованные данные, цитируются в Rundle R. E., *Acta Cryst.*, **1**, 180—187 (1948).
58. Smithells C. J., *J. Chem. Soc.*, **1922**, 2236—2238.
59. Baenziger N. C., Report JSC-99, 1948.
60. Florio J. V., Rundle R. E., Snow A. I., Report AECD-3249, 1951.
61. Lundell G. E. F., Knowles H. B., *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 344—350 (1920).
62. Ryan D. E., McDonnell W. J., Beamish F. E., Report MX-156, July 19, 1945.
63. Hecht F., Ehrmann W., *Z. anal. Chem.*, **100**, 87—98 (1935).
64. Metzger F. J., Zons F. W., *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 493—495 (1912).
65. Banks C. V., Diehl H., *Anal. Chem.*, **19**, 222—224 (1947).
66. Byerly W., Niedrach L., Davin W., Dyas H., Report CC-2670, Jan. 1945.
67. Williams A. F., Report BR-369 (R/GC/1524).
68. Haslam J., Cross L. H., Report BR-432, May 1944.
69. Кузнецов В. И., *ЖОХ*, **14**, 914 (1944).
70. Thomason P., Perry M., Byerly W., Report Mon-C-83, March 1946.
71. Rodden C. J., Warf J. C., *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, p. 160—207, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 1, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950.
72. Roth W. A., Becker G., *Z. physik. Chem.*, **A159**, 1—26 (1932).
73. Holley C. E., Jr., Huber E. J., Meierkord E. H., Report AECU-1294; meeting, *Am. Chem. Soc.*, Sept. 1951.
74. Prescott C. H., Jr., Hincke W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2744—2753 (1927).
75. Chauvenet E., *Ann. chim.*, [8] **23**, 425—490 (1911).
76. Koppel J., *Z. anorg. Chem.*, **67**, 293—301 (1910).
77. Bridgman P. W., *Phys. Rev.*, **48**, 825—847 (1935).
78. Moissan H., Hönigschmid O., *Ann. chim. et phys.*, [8] **8**, 182—192 (1906).
79. Bolton W., *Z. Elektrochem.*, **14**, 768 (1908).
80. Wartenberg H., *Z. Elektrochem.*, **15**, 866—872 (1909).
81. Marden J. W., Rentschler H. C., *Ind. Eng. Chem.*, **19**, 97—103 (1927).
82. Richardson D., *Proceedings of the Fifth Summer Conference on Spectroscopy and Its Applications*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1934, p. 64.
83. Van Arkel A. E., *Reine Metalle*, S. 217, Edwards Brothers, Inc., Ann Arbor, Mich., 1943.
84. Andrews M. R., *Phys. Rev.*, **33**, 454—458 (1929).
85. Lewis G. N., Gibson G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2554—2581 (1917).
86. Jaeger F. M., Veenstra W. A., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **37**, 327 (1934).
87. Schulze R., *Z. Physik*, **92**, 212—227 (1934).
88. Battelle Memorial Institute, Report CT-2700, Feb. 1, 1945, p. 4.

89. de Haas W. J., Van Alphen P. M., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **34**, 70—74 (1931).
90. Meissner W., Naturw., **17**, 390 (1929); Z. Physik, **61**, 191—198 (1930).
91. Bridges W. H., Miller E. C., eds., Report ORNL-754, Apr. 30, 1950.
92. Foote F., Report CT-2703, Feb. 15, 1945; Report CT-2794, March 1945.
93. Grube G., Botzenhardt L., Z. Elektrochem., **48**, 418—425 (1942).
94. du Jassonneix B., Compt. rend., **141**, 191—193 (1905); Bull. soc. chim., [3] **35**, 278—280 (1906).
95. Nilson L. F., Ber., **9**, 1142 (1876); Ber., **15**, 2537—2546 (1882); Compt. rend., **95**, 727 (1882); Ber., **16**, 153—163 (1883).
96. Guertler W., Metallwirtschaft, **19**, 435 (1940).
97. Foote F., Report CT-2755, March 3, 1945.
98. Hönigschmid O., Monatsh., **27**, 205—212 (1906); Compt. rend., **142**, 157—280 (1906).
99. Moissan H., Martinsen M., Compt. rend., **140**, 1510—1515 (1905).
100. Leber A., Z. anorg. u. allgem. Chem., **166**, 16—26 (1927).
101. Spedding F. H., Wilhelm H. A., Ahmann D. H., готовится к печати.
102. Carlson O. N., Daane A. H., Report CT-2717.
103. Winkler C., Ber., **24**, 873—899 (1891).
104. Rundle R. E., Wilson A. S., Nottorf R., Raeuchle R. F., Report AECD-2120, July 1948.
105. Matignon C., Delépine M., Compt. rend., **132**, 36—38 (1901); Ann. chim. phys., [8] **10**, 130—144 (1907).
106. Sieverts A., Roell E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **153**, 289—308 (1926).
107. Matignon C., Compt. rend., **131**, 837—839 (1900).
108. Hebert J. A., Lister M. W., Report MX-185 (1946).
109. Kohlschütter V., Ann., **317**, 158—189 (1901).
110. Moissan H., Etard A., Compt. rend., **122**, 573 (1896); Ann. chim. et phys. [7] **12**, 427—432 (1897).
111. Meyer R. J., Z. Elektrochem., **14**, 809—810 (1908); **15**, 105—106 (1909).
112. Karstens H., Z. Elektrochem., **15**, 33—34 (1909).
113. Katzin L. I., memorandum to G. T. Seaborg, Oct. 14, 1944.
114. Chydenius J. J., Pogg. Ann., **119**, 43—56 (1863).
115. Schuler F. W., Steahly F. L., Stoughton R. W., Paper 7.1 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952; Report CC-3576, June 30, 1945.
116. Van Arkel A. E., deBoer J. H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **148**, 345—350 (1925).
117. Spedding F. H., Wilhelm H. A., Keller W. H., Iliff J. E., Neher C., Paper 8.4 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
118. Katz J. J., Davidson N. R., Report CK-987, 1943.
119. Lipkind H., Newton A. S., Paper 7.8 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952, Report CC-2935.
120. Nordenskjöld A. E., Chydenius J. J., Pogg. Ann., **110**, 642—647 (1860).
121. Nordenskjöld A. E., Pogg. Ann., **114**, 612—627 (1861).
122. Rammelsberg C., Pogg. Ann., **150**, 198—220 (1873).
123. Duboin A., Compt. rend., **146**, 489—491 (1908); Ann. chim. phys., [8] **17**, 354—364 (1909).
124. Troost L., Ouyard L., Ann. chim. phys., [6] **17**, 237 (1889).
125. Náray-Szabó I., Muegyetemi Közlemenyek, **1947**, No 1, 30, Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951.
126. Newton A. S., Lipkind H., Keller W. H., Iliff J. E., Paper 8.3 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952; Report CT-2713, Apr. 25, 1945.
127. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 44, S. 108—109, Verlag Chemie, G. m. b. H., Heidelberg, 1928.
128. Osborne D. W., Westrum E. F., Jr., J. Chem. Phys., **21**, 1884 (1953).
129. de Boisbaudran L., Compt. rend., **100**, 606 (1885).
130. Писсаржевский Л., Z. anorg. Chem., **25**, 378—398 (1900).
131. Schwarz R., Giese H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **176**, 209—232 (1928).
132. Hamaker J. W., Koch C. W., Paper 7.2 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952; Reports CC-3016 and CC-3770, 1945.
133. Hamaker J. W., Koch C. W., Paper 7.3 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952; Report CC-3638, 1945.
134. Cleve P. T., Bull. soc. chim., [2] **43**, 53—58 (1885).
135. Вырубов Г., Verneuil A., Bull. soc. chim., [3] **19**, 219—227 (1898).

136. Koshland D. E., Dam J. R., Kroner J. C., Moore G. E., Spector L., Report CL-P-387, 1945.
137. Kroner J. C., Spector L., Report CN-2213, 1945.
138. Писсаржевский Л., *Z. anorg. Chem.*, **31**, 359—367 (1902).
139. Sollmann T., Brown E. D., *Am. J. Physiol.*, **18**, 427 (1907).
140. Jannasch P., Schilling J., *J. Prakt. Chem.*, [2] **72**, 26—34 (1905).
141. Baskerville C., *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, 762 (1901).
142. Dennis L. M., Kortright F. L., *Am. Chem. J.*, **16**, 79—83 (1894).
143. Glaser C., *Chem. News*, **75**, 145—147, 157—158 (1897).
144. Angelucci O., *Atti accad. nazl. Lincei*, [5] **16** (2), 196 (1907).
145. Cleve P. T., *Bull. soc. chim.*, [2] **21**, 115—123 (1874).
146. Вырубов Г., Verneuil A., *Ann. chim. et phys.*, [8] **6**, 441—507 (1905).
147. Müller A., *Ber.*, **39**, 2857—2859 (1906); *Z. anorg. Chem.*, **57**, 311—322 (1908).
148. Szilard B., *J. chim. phys.*, **5**, 488—494 (1907).
149. Kruyt H. R., Troelstra S. A., *Kolloid-Beihfte*, **54**, 262—286 (1943).
150. Foster L. S. et al., Report CT-2248, 1944.
151. Zachariasen W. H., Report AECD-2090, 1948.
152. Foster L. S. et al., Reports CT-3370, 1945, AECD-2942, 1950.
153. Chauvenet E., *Compt. rend.*, **151**, 387—389 (1910).
154. Fuhse O., *Z. angew. Chem.*, **10**, 115 (1897).
155. Misciattelli P., *Gazz. chim. ital.*, **60**, 833 (1930).
156. Sachs A., *Z. Kryst.*, **34**, 163 (1901).
157. Brauner B., *J. Chem. Soc.*, **73**, 951—985 (1898).
158. Marshall W. L., Gill J. S., Seccy C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4991—4992 (1951).
159. Templeton C. C., Report AECU-1721, 1950.
160. Kolb A., *Z. anorg. Chem.*, **83**, 143—148 (1913).
161. Katzin L. I., Report AECD-2213, 1948.
162. Kolb A., Melzer G., Merckle A., Teufel C., *Z. anorg. Chem.*, **60**, 123—133 (1908).
163. Jacoby R., *Die Doppelnitrate des vierwertigen Ceriums und des Thoriums*, Berlin, 1901, цитируется по Mellor J. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. VII, p. 251. Longmans, Green Co., Ltd., London, 1941.
164. Meyer R. J., Jacoby R., *Z. anorg. Chem.*, **27**, 359 (1901).
165. Krüss G., Palmaer W., *Z. anorg. Chem.*, **14**, 361—366 (1897).
166. Moissan H., Etard A., *Compt. rend.*, **122**, 573 (1896).
167. Newton A. S., Lipkind H., Keller W. H., Iliff J. E., Paper 8.3 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
168. Спицин В. И., *ЖРФХО*, **49**, 357 (1917).
169. Cline D., Tevebaugh R., Warf J., Report CC-1981, 1944.
170. Zacharisen W. H., Report AECD-2163, 1948.
171. Rosenheim A., Samter V., Davidsohn J., *Z. anorg. Chem.*, **35**, 424—453 (1903).
172. Wells H. L., Willis J. M., *Am. J. Sci.*, [4] **12**, 191 (1901).
173. Krüss G., Nilson L. F., *Z. physik. Chem.*, **1**, 301—306 (1887).
174. Matignon C. A., Bourion F., *Compt. rend.*, **133**, 631—633 (1904).
175. Bourion F., *Compt. rend.*, **148**, 170—171 (1909); *Ann. chim. phys.*, [8] **21**, 49—131 (1910).
176. Meyer R. J., Gumperz A., *Ber.*, **33**, 822 (1905).
177. Mattignon C. A., *Compt. rend.*, **147**, 1292—1293 (1908).
178. Smith E. F., Harris H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **17**, 654—656 (1895).
179. Matthews J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 815—843 (1898).
180. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **242**, 161 (1939).
181. Krüss G., Nilson L. F., *Ber.*, **20**, 1665—1676 (1887).
182. Rosenheim A., Schilling J., *Ber.*, **33**, 977—980 (1900).
183. Clark G. L., *Am. J. Sci.*, [5] **7**, 1—23 (1924).
184. Rosenheim A., Levy W., *Ber.*, **37**, 3662—3671 (1904).
185. Colani A., *Compt. rend.*, **149**, 207—210 (1909).
186. Young R. C., Fletcher H. G., Booth H. S., ed., *Inorganic Syntheses*, vol. I, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1939, p. 51—54.
187. Bourion F., *Compt. rend.*, **145**, 243—246 (1907).
188. Lesinsky J., Gundlich G., *Z. anorg. Chem.*, **15**, 81—83 (1897).
189. Young R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 997—999 (1935).
190. Duboin A., *Ann. chim. et phys.*, [8] **16**, 258—288 (1909); *Compt. rend.*, **146**, 1027—1028 (1908).
191. Neish A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 780—793 (1904).

192. Meyer R. J., Speter M., Chem. Ztg., **34**, 306 (1910); Chem. Zentr., **1910** (1), 1642.
193. Чернихов Ю. А., Успенская Т. А., Зав. лаб., **9**, 276 (1940).
194. Raychoudhury P. C., Science and Culture, **1**, 57 (1941); J. Ind. Chem. Soc., **18**, 335—336 (1941).
195. Krüss G., Volck C., Z. anorg. Chem., **5**, 75—79 (1894).
196. Duboin A., Compt. rend., **146**, 815—817 (1908).
197. Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N., Reports CT-2291, 1944; CC-2664, 1945.
198. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4109—4123 (1950).
199. Strotzer E. F., Zumbusch M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **247**, 415—428 (1941).
200. Krüss G., Z. anorg. Chem., **6**, 49—56 (1894).
201. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report MDDC-1629, 1948.
202. Abraham B., Davidson N. R., Report CN-3001, 1945.
203. Roozeboom H. W. B., Z. physik. Chem., **5**, 198—216 (1890).
204. Dawson H. M., Williams P., Proc. Chem. Soc., **15**, 210—211 (1899).
205. Koppell L., Holtkamp H., Z. anorg. Chem., **67**, 266—292 (1910).
206. Wirth F., Z. anorg. Chem., **76**, 174—200 (1912).
207. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. VII, p. 241, Longmans, Green Co., Ltd., London, 1941.
208. Вьурбов Г., Verneuil A., Compt. rend., **128**, 1573 (1898); Bull. soc. chim., [3] **21**, 118—143 (1899).
209. Wöhler L., Pluddemann W., Wöhler P., Ber., **41**, 703 (1908).
210. Hauser O., Wirth F., Z. anorg. Chem., **60**, 242—246 (1908).
211. Вьурбов Г., Bull. Soc. Min., **24**, 115 (1901).
212. Barre M., Compt. rend., **150**, 1599—1602 (1910).
213. Halla F., Z. anorg. Chem., **79**, 260—262 (1913).
214. Barre M., Ann. chim. et phys., [8] **24**, 145—256 (1911).
215. Barre M., Bull. soc. chim., [4] **11**, 646—648 (1912).
216. Manuelli C., Gasparinetti B., Gazz. chim. ital., [2] **32**, 523—531 (1902).
217. Fernandes L., Gazz. chim. ital., [1] **55**, 3—6 (1925).
218. Weinland R. F., Kühl H., Z. anorg. Chem., **54**, 244—252 (1907).
219. Baskerville C., J. Am. Chem. Soc., **23**, 763 (1901).
220. Chavastelon R., Compt. rend., **130**, 781—782 (1900).
221. Grossmann H., Z. anorg. Chem., **44**, 229—236 (1905).
222. Troost L., Compt. rend., **116**, 1229 (1893).
223. Kunheim E., (1900), Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 44, S. 157, Verlag Chemie, G. m. b. H., Heidelberg, 1928.
224. Lebeau P., Damiens A., Compt. rend., **156**, 1987—1989 (1913).
225. Ayers A. S., Paper 7.9 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
226. Löwenstein E., Z. anorg. Chem., **63**, 69—139 (1909).
227. Hauser O., Wirth F., Z. anorg. Chem., **78**, 75—94 (1912).
228. Bahr J. F., Ann., **132**, 227—231 (1864).
229. Bunsen R., Pogg. Ann., **155**, 366—384 (1875).
230. Crandall H. W., Crompton C. E., Dean L. B., Stein A. M., Report CN-2279, 1944, p. 4—19.
231. Britton H. T. S., Jarrett M. E. D., J. Chem. Soc., **1936**, 1494—1495.
232. Haber L., Monatsh., **18**, 687—699 (1897).
233. Metzger F. J., J. Amer. Chem. Soc., **24**, 901—917 (1902).
234. Kauffmann O., Inaugural Dissertation, Universität Rostock, 1900, цитируется по Dittrich M., Freund S., Z. anorg. Chem., **56**, 346—347 (1907).
235. Murthy D. S. N., Raghava Rao Bh. S. V., J. Indian Chem. Soc., **27**, 259—261 (1950).
236. Lakshmana Rao B. R., Raghava Rao S. V., J. Indian Chem. Soc., **27**, 457—458 (1950).
237. Kolb A., Ahrlé H., Z. angew. Chem., **18**, 92—93 (1905).
238. Moser L., Singer J., Monatsh., **48**, 673—687 (1927).
239. Rice A. C., Fogg H. C., James C., J. Am. Chem. Soc., **48**, 895—902 (1926).
240. Byerly W., Niedrich L., Davin W., Dyas H., Report CC-2670, 1945.
241. Banks C. V., Patterson J. H., Report CC-2942, 1945.
242. Cowan G. A., Report CC-2771, 1945.
243. Brintzinger H., Jahn F., Z. anorg. Chem., **235**, 115—119 (1937).
244. Reid J. C., Report CN-3343, 1945.
245. Young R. C., Goodman C., Kovitz J., J. Am. Chem. Soc., **61**, 876—878 (1939).
246. Morgan G. T., Moss H. W., J. Chem. Soc., **105**, 189—201 (1914).
247. Thornton W. M., Jr., Am. J. Sci., **42**, 151 (1916).

248. Bane R. W., Report CC-3336, 1945.
249. Hecht F., Reich-Rohrwig W., Monatsh., **53**—**54**, 596—606 (1929).
250. Ryan D. E., McDonnell W. J., Beamish F. E., Report MX-156, 1945.
251. Frere F. J., J. Am. Chem. Soc., **55**, 4362—4365 (1933).
252. Hecht F., Ehrmann W., Z. anal. Chem., **100**, 98—103 (1935).
253. King E. L., Thesis Ph. D., University of California, 1945.
254. Volck C., Z. anorg. Chem., **6**, 161—167 (1894).
255. d'Ans J., Dawidl W., Z. anorg. u. allgem. Chem., **178**, 252—256 (1929).
256. Wallroth K. A., Bull. soc. chim., [2] **39**, 316—322 (1883).
257. Johnson K. R., Ber., **22**, 976—980 (1889).
258. Troost L., Ouyard L., Compt. rend., **101**, 211 (1885); **102**, 1423 (1886); **105**, 30 (1887).
259. Lindsay Light Co., пат. США No 1, 323735, 1920.
260. Kauffmann O., dissertation, Universität Rostock, 1899, цитируется по Hecht F., Z. anal. Chem., **75**, 28—39 (1928).
261. Hecht F., Z. anal. Chem., **75**, 28—39 (1928).
262. Kauffmann O., dissertation, Universität Rostock, 1899, цитируется по Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 44, S. 153—154, Verlag Chemie, G. m. b. H., Heidelberg, 1928.
263. Palmer C., Am. Chem. J., **17**, 374—379 (1895).
264. Britton H. T. S., J. Chem. Soc., **123**, 1429—1435 (1923).
265. Lundgren G., Sillén L. G., Arkiv Kemi, **1**, 277—292 (1949); Naturw., **36**, 345—346 (1949).
266. Zambonini F., Chem. Zentr., **3**, 605 (1923); Compt. rend., **176**, 1473—1475 (1923).
267. Barbieri G., Chem. Zentr., **2**, 939 (1913).
268. Stackelberg M. V., Neumann F., Z. physik. Chem., **B19**, 314—320 (1932).
269. Baenziger N. C., Rundle R. E., Report AECD-2506, Oct. 26, 1948.
270. Grotti P., Chem. Kryst. Leipzig, **1**, 48 (1906), цитируется по Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 44, S. 870, Verlag Chemie, G. m. b. H., Heidelberg, 1928.
271. Grogan J. D., Schofield T. H., J. Inst., Metals, **44**, 488 (1929).
272. Spedding F. H., Wilhelm H. A. et al., неопубликованная работа, цитируется по Wilhelm H. A., Newton A. S., Daane A. H., Neher C., chap. 8 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17A, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
273. Dupius T., Duval C., Compt. rend., **228**, 401—402 (1949).
274. Raub E., Engels M., Metallforschung, **2**, 115—119 (1947).
275. Ruff O., Brintzinger H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **129**, 267—275 (1923).
276. Депрунов Е. П., Берман А. Г., ДАН СССР, **60**, 391—394 (1948).
277. Moeller T., Fritz N. D., Anal. Chem., **20**, 1055—1058 (1948).
278. Lundgren G., Arkiv Kemi, **2**, 535—549 (1950).
279. Erämetsä O., Suomen Kemistilehti, **B17**, 30 (1944), цитируется по Chem. Abstracts, **40**, 7047 (1946).
280. Beck G., Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, **34**, 62—66 (1948).
281. Poni M., Cernătescu R., Ann. sci. univ. Jassy, I, **30**, 219—228 (1948); цитируется по Chem. Abstracts, **43**, 2538 (1949).
282. Götte H., Z. Naturforsch., **36**, 149—150 (1948).
283. Forsling W., Acta Chem. Scand., **3**, 1133—1136 (1949).
284. Sacconi L., Ercoli R., Gazz. chim. ital., **79**, 731—738 (1949).
285. Borrel M., Pâris R., Anal. Chim. Acta, **4**, 267—285 (1950).
286. Spacu G., Pirtea T. I., Acad. Rep. Populare Română, Bul. Stiint., Ser. Mat. Fiz. Chim., **2**, 669—676 (1950), цитируется по Chem. Abstracts, **45**, 7910 (1951).
287. Kotá J., Chem. Listy, **27**; 79—84, 100—105, 128—131, 150—154, 194—196 (1933), цитируется по Chem. Abstracts, **27**, 3680 (1933).
288. Deshmukh G. S., Swamy L. K., Anal. Chem., **24**, 218 (1952).
289. Montignie E., Bull. soc. chim. France, **1947**, 748—749.
290. Horn L., Bassermann C., Z. Metallkunde, **39**, 272—275 (1948).
291. Heumann T., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Klasse IIa, Math. Physik. chem. Abt., 1950, No 1, 6 S.
292. Rydberg J., Acta Chem. Scand., **4**, 1503—1522 (1950).
293. D'Eye R. W. M., J. Chem. Soc., **1950**, 2764—2766.
294. Moeller T., Kobisk E. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2777—2778 (1950).
295. Frank R. L., Clark G. R., Coker J. N., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1827—1829 (1950).

Глава 5

ХИМИЯ ПРОТАКТИНИЯ

Р. ЭЛЬСОН

ВВЕДЕНИЕ

Общий обзор литературы по протактинию до 1940 г. читатель сможет найти в руководстве по неорганической химии Гмелина [1].

Открытие. Среди элементов, которых не доставало в то время, когда Д. И. Менделеев [2] составлял свою таблицу, был один элемент, занимавший в V группе место между торием и ураном. Д. И. Менделеев назвал этот элемент «экатанталом» и предсказал, что он должен иметь атомный вес около 235 и химические свойства, подобные химическим свойствам ниобия и тантала. В 1918 г. Ган и Мейтнер [3] и Содди и Кренстон [4] независимо друг от друга открыли долгоживущий природный изотоп этого элемента и назвали его протактинием, так как он является предшественником актиния в природном радиоактивном ряду. Другой природный изотоп UX_2 был открыт Фаянсом [5] в 1913 г.

Первое выделение. Протактиний впервые был выделен в весовых количествах в 1927 г. Гроссе [6], который сообщил о получении двух миллиграммов Ra_2O_5 . Поскольку протактиний содержится в природных рудах в количестве $3 \cdot 10^{-5}\%$ по отношению к урану, выделение его даже в миллиграммовых количествах — очень трудная задача, которая отнюдь не облегчается химическими свойствами этого элемента.

ИЗОТОПЫ ПРОТАКТИНИЯ И ЕГО АТОМНЫЙ ВЕС

Изотопы протактиния. Протактиний 231 — α -излучатель с периодом полураспада около 34 800 лет [7], превращающийся при распаде в Ac^{227} . Это природный и наиболее долгоживущий изотоп из известных изотопов протактиния. В этой главе рассматривается в основном Ra^{231} , так как это единственный из известных изотопов, с которым возможны обычные химические операции. Короткоживущий Ra^{233} (27,4 суток), являющийся β -излучателем, полезен для индикаторных исследований. Ядерные свойства этих и других изотопов протактиния рассмотрены подробно в гл. 3.

Период полураспада Ra^{231} . Период полураспада Ra^{231} был заново определен Ван-Винклем, Ларсоном и Кацином [7]. Предыдущие результаты, полученные в основном косвенными методами, колебались от 12 500 до 32 000 лет [8—10]. Ван-Винкль, Ларсон и Кацин произвели непосредственное определение удельной активности. Они прокаливали 1—2 мг гидроокиси до постоянного веса при температуре 700 — 800° и растворяли в плавиковой кислоте. Этот раствор испаряли досуха и полученный остаток растворяли в известном объеме кислоты. Аликвотную часть нанесли на пластинку и точно измеряли число α -распадов. В полученном ими значении периода полураспада $34\,300 \pm 300$ лет, хотя, по видимому, и наиболее точном к настоящему времени, все же содержится ошибка, по крайней мере, в 1,5%. Они считали, что формула прокаленной окиси — Ra_2O_5 ; более поздние работы показали, что эта формула

приблизительно соответствует $\text{PaO}_{2,25}$ (стр. 97 и сл.). Эта поправка увеличивает период полураспада на 500 лет.

Атомный вес Pa^{231} . Гроссе [11] определил атомный вес протактиния. Он сообщил о получении двойного фторида калия и протактиния. 100 мг окисла растворяли в плавиковой кислоте, выкристаллизовывали гидрат фторида протактиния и растворяли его в воде, затем к нему добавляли стехиометрическое количество фторида калия. Полученную соль анализировали на протактиний и на калий. Для этого соединения была установлена формула K_2PaF_7 , а для атомного веса было найдено значение 230,6. Вычисление атомного веса основывалось на предположении, что окисел протактиния имеет формулу Pa_2O_5 . Однако поскольку оказалось, что формула этого окисла $\text{PaO}_{2,25}$, ошибка в приведенном выше значении составляла около 1,5%. Если же используется отношение между фторидом и окислом, то ошибка составляет приблизительно 5%.

Вычисление атомного веса Pa^{231} по масс-спектрографическим и ядерным данным [12] приводит к значению 231,05 по химической шкале. Этой величине нужно отдать предпочтение по сравнению с атомным весом, полученным методом химического анализа.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОТАКТИНИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Нахождение в природе. Протактиний с массовым числом 231 (наиболее долгоживущий изотоп элемента 91) встречается в природе как продукт распада $\text{Th}^{231}(\text{UY})$, короткоживущего β -излучателя, который, в свою очередь, образуется из долгоживущего природного U^{235} . Протактиний 231 является α -излучателем и, как указано выше, единственным изотопом, доступным в количествах, достаточных для обычных химических исследований. Весовое отношение протактиния к урану определяется содержанием U^{235} в природной смеси изотопов урана и отношением периодов полураспада Pa^{231} и U^{235} . Теоретическое значение этого весового отношения $3 \cdot 10^{-7}$ [другой природный изотоп с массой 234 (UX_2) образуется из $\text{Th}^{234}(\text{UX}_1)$, короткоживущего β -излучателя, в свою очередь, являющегося продуктом распада долгоживущего U^{238} ; UX_2 — короткоживущий β -излучатель и имеет ядерный изомер UZ , также являющийся β -излучателем].

Выделение. При самых ранних попытках концентрирования протактиния основывались на ожидаемом химическом подобии танталу. Тантал добавляли к концентратам урановой руды и затем его выделяли. Однако наиболее чистые препараты, полученные этим методом, содержали лишь около 0,01 % протактиния. Этот метод был применен Ганом и Мейтнер [3] и Содди и Кренстоном [4] при первоначальном открытии протактиния. Некоторые исследователи [13, 14] для получения чистого протактиния использовали в качестве носителя и титан, но также безуспешно.

Гроссе [15] и Грауе и Кединг [16] пользовались в качестве носителя цирконием, что в конечном счете привело к получению практически чистого протактиния. При этом методе основывались на применении в качестве носителя фосфата циркония. Отделение от циркония достигалось дробной кристаллизацией оксихлорида циркония с последующей возгонкой циркония в виде тетрахлорида. Носителем протактиния может служить также оксалат тория; последующее удаление тория производится осаждением его в виде фторида. Окончательная очистка достигается осаждением двойного фторида протактиния и калия или гидроокиси прот-

актиния. Таким путем Гроссе и Агрус [17] получили 100 мг протактиния.

В течение последних лет были разработаны различные методы получения миллиграммовых количеств протактиния. Исходным материалом, использованным Гроссе и другими, служил не растворимый в кислотах остаток, получающийся при обработке урановой смоляной руды азотной и серной кислотами, из которого ранее был удален радий. Со всем недавно несколько исследователей изучили «карбонатный осадок», получающийся при обработке кислого раствора урановой смоляной руды избытком соды. Ларсон, Кацин и Гаусман [18] и Томпсон, Ван-Винкль и Малъм [19] получили миллиграммовое количество протактиния, растворяя этот карбонатный осадок в азотной кислоте и повторно обрабатывая азотной кислотой для удаления загрязнений геля кремневой кислоты, образующийся из полученного раствора; протактиний оставался в нерастворимой части. Затем гель кремневой кислоты обрабатывали крепкой щелочью для его растворения. Протактиний, который при этом оказывался в нерастворенном остатке, растворяли в азотной кислоте и концентрировали на двуокиси марганца как носителя. Дальнейшая очистка протактиния достигалась отделением фторидного комплекса протактиния на анионной обменной колонке и, наконец, экстракцией диизопропилкетонем.

Меддок и Майлс [20] описали другой вариант этого метода. Минеральные концентраты сплавляли с бисульфатом и карбонатом калия. Кремнекислоту удаляли обработкой плавиковой кислотой с последующим удалением фтора путем нагревания с серной кислотой. Затем исследовали осаждение с перекисью марганца как средством отделения протактиния от большей части макроскопических примесей. Окончательное отделение достигалось экстракцией протактиния из раствора купферонового комплекса в амилацетат в присутствии такого восстановителя, как сернистая кислота.

Буйсьер и Гайсинский [21] недавно описали новый метод отделения вещества из содержащих кремнекислоту остатков от переработки концентратов урановых руд. Особенностью этого метода является применение плавиковой кислоты для перевода протактиния в растворимое состояние с последующим восстановлением протактиния и осаждением его в виде PaF_4 .

Недавно Эльсон и его сотрудники [22] исследовали третий источник получения протактиния и разработали методику выделения, применимую как для этого источника, так и для других. Они использовали сбросные воды после экстракции урана в процессе Малинкродта. Эти сбросные воды представляют собой концентрированный азотнокислый раствор, по существу, всех растворимых в кислоте компонентов концентрата руды, за исключением самого урана. В этом растворе содержится 25—50% теоретически ожидаемого количества протактиния в руде. Преимущества этого источника заключаются в наличии больших количеств его и в том, что протактиний находится в растворе, что имеет немаловажное значение. Эти сбросные воды обрабатывают трибутилфосфатом, причем протактиний совместно с заметным количеством загрязнений переходит в органическую фазу. Чтобы осадить загрязнения, образующие нерастворимые фториды, органический экстракт обрабатывают плавиковой кислотой. При этом протактиний остается в маточном водном растворе. Затем этот раствор обрабатывают диизопропилкарбинолом и протактиний после добавления ионов алюминия для образования фторидных комплексов переходит в органическую фазу. После извлечения из органической фазы протактиний очищают удалением урана экстрагированием

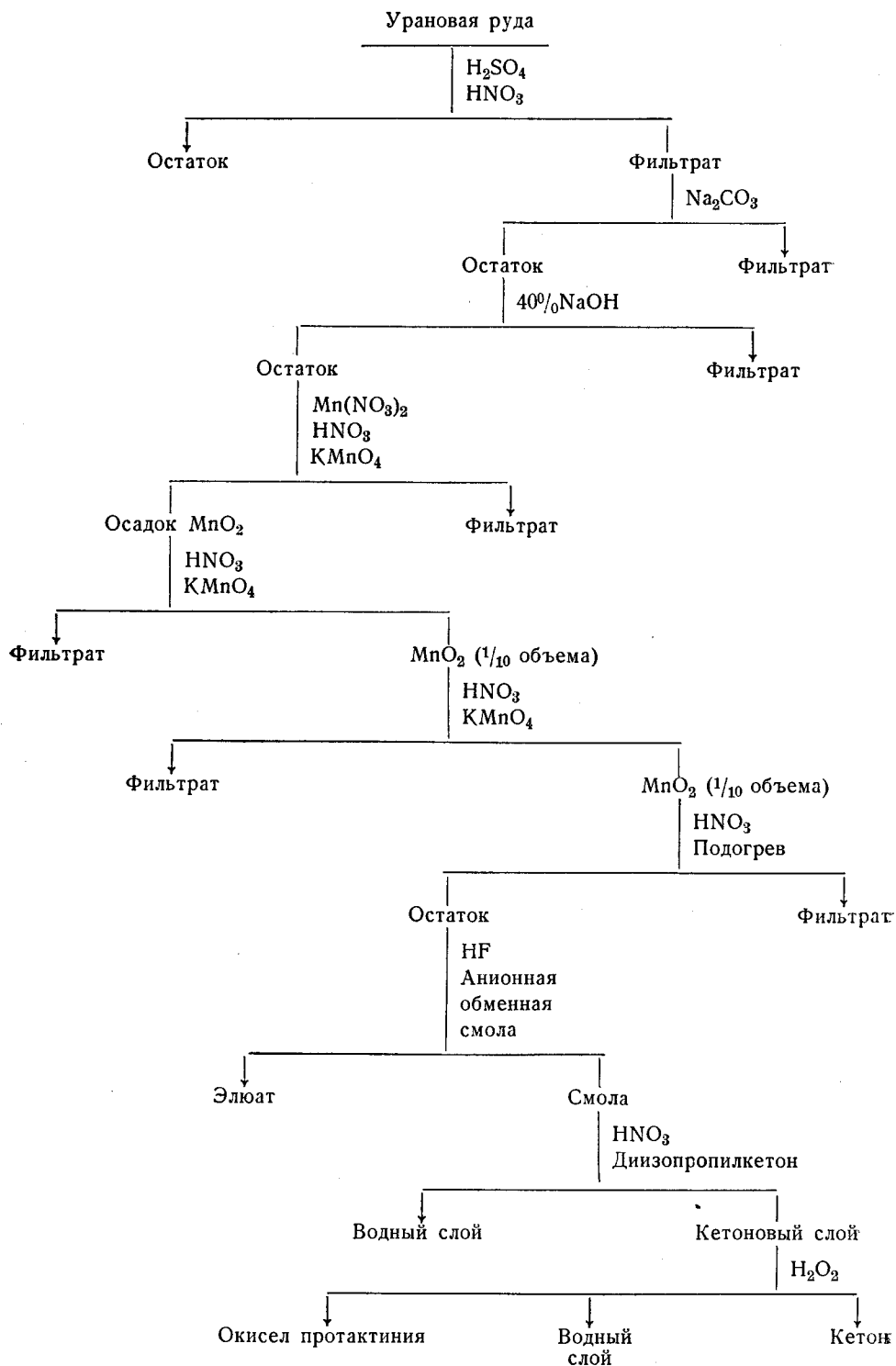


Схема 1. Отделение протактиния по Томпсону, Ван-Винклю и Мальму [19] и другим авторам [18, 24].

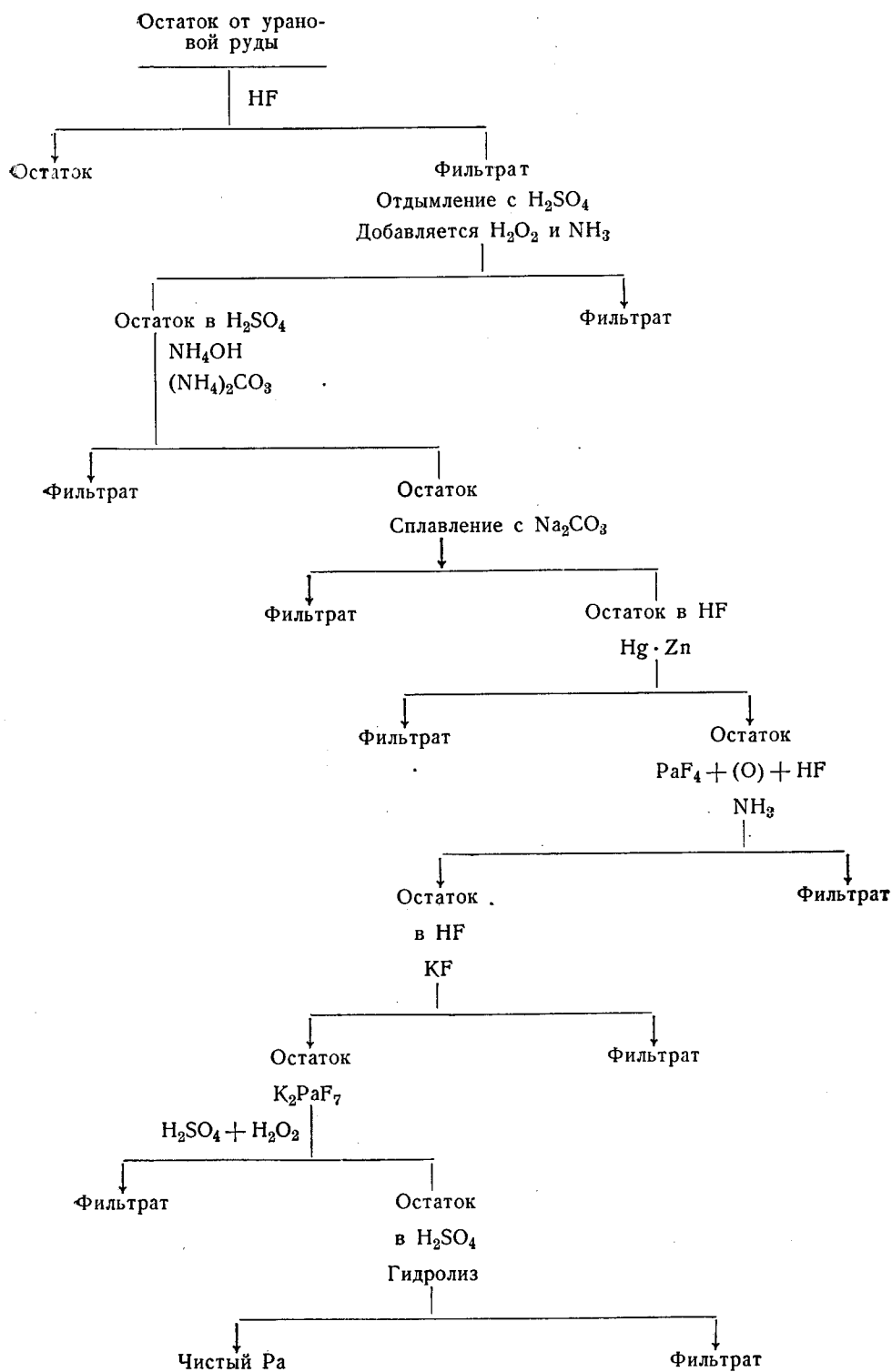


Схема 2. Отделение протактиния по Буисьеру и Гайсинскому [21].

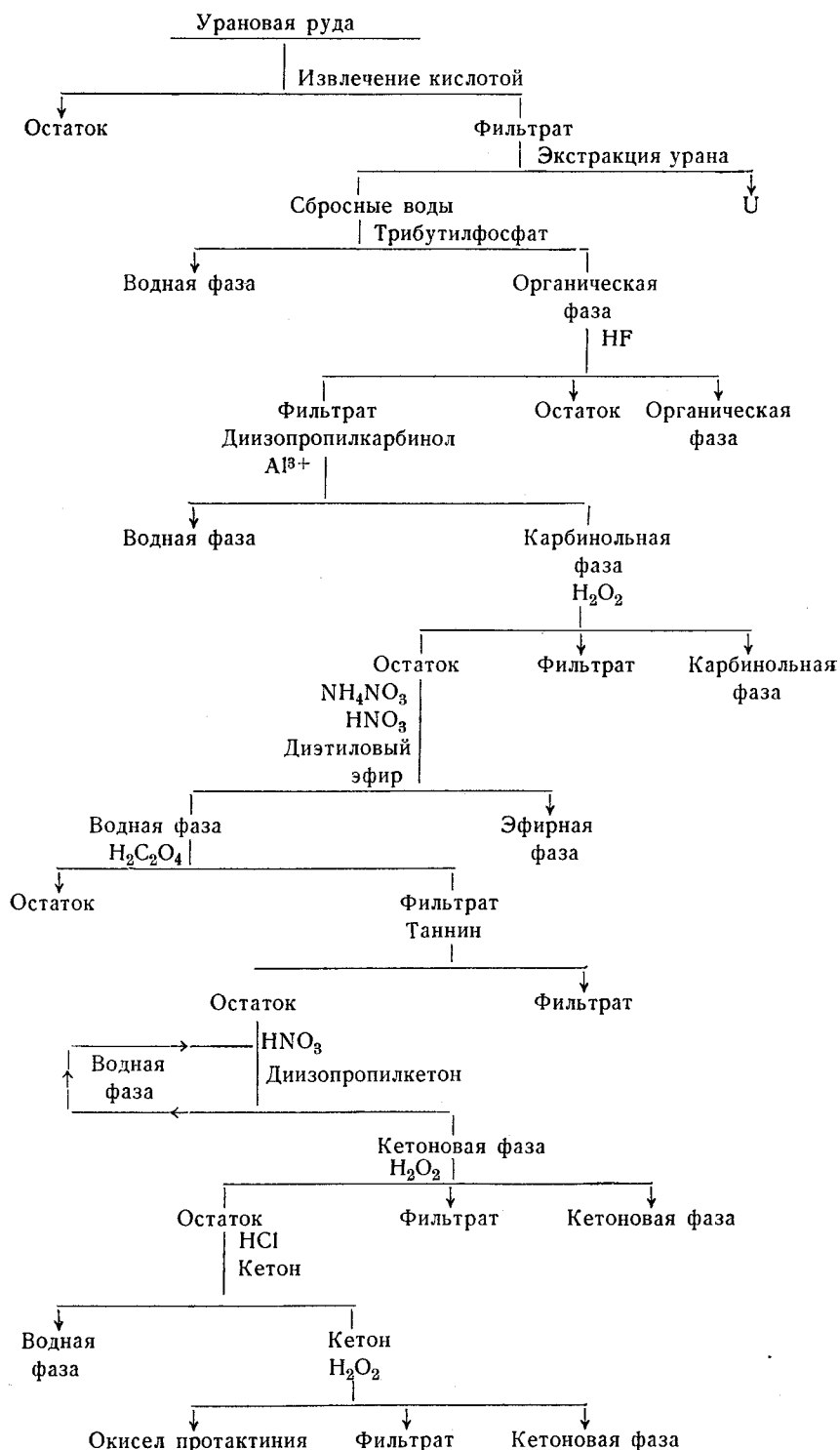


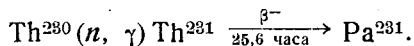
Схема 3. Отделение протактиния по Эльсону, Мезону, Пеппарду, Селлерсу и Стаднеру [22].

диэтиловым эфиром, осаждением протактиния таннином и экстрагированием диизопропилкетонем. Некоторые из наиболее новых методов выделения протактиния представлены на схемах 1, 2 и 3.

Исследованы также другие способы концентрирования и очистки протактиния. Разработан метод выделения на носителе с использованием таннина, двойного фторида и салицилата [23]. Изучены анионные и катионные обменные смолы, а также проведены большие работы по экстракции растворителями.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТАКТИНИЯ ИЗ ИОНИЯ ОБЛУЧЕНИЕМ НЕЙТРОНАМИ

Изотоп тория с массовым числом 230, ионий, образует при облучении нейтронами Th^{231} , который, испуская β -частицу, превращается в Pa^{231} , согласно реакции



При помощи таких нейтронных источников, как цепной ядерный реактор, можно этим путем получить количества протактиния, измеряемые граммами. Химическая задача упрощается и сводится к отделению протактиния от тория и урана (U^{232} и U^{233} возникают при β -распаде Pa^{232} и Pa^{233} , которые образуются соответственно при захвате нейтрона ядрами Pa^{231} и Th^{232} , причем Th^{233} путем β -распада превращается в Pa^{233}). Для отделения протактиния разработано два метода: 1) с использованием ионообменных смол и 2) с применением возгонки.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Распределение на ионообменных смолах. Краус и Мур [25] первые исследовали распределение индикаторных количеств протактиния между солянокислыми растворами и анионообменными смолами. Они нашли, что коэффициент распределения линейно зависит от концентрации кислоты вплоть до четырехмолярной, а затем резко возрастает с увеличением ее концентрации. Они первоначально предполагали, что при низких концентрациях кислоты в растворе присутствует анион типа $\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6^-$, в то время как при высоких концентрациях в нем имеются анионы $\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_3^-$ или PaCl_3^- . Эти исследователи в дальнейшем видоизменили это предположение и пришли к заключению [25], что в концентрированных солянокислых растворах формула должна иметь вид PaOCl_4^{1-} или $\text{H}_n\text{PaCl}_{n+1}^{1-}$ [26]. Салливен, Стаднер и Дженда (частное сообщение) исследовали распределение индикаторных количеств протактиния между солянокислыми растворами и катионообменными смолами. В полумолярной кислоте обнаруживается линейная зависимость коэффициента распределения от концентрации иона хлора вплоть до 6 М. Однако, если поддерживать постоянной концентрацию ионов хлора, в зависимости коэффициента распределения от концентрации водородных ионов обнаруживается разрыв примерно при молярности кислоты 3,0 и 4,5. Последнее значение очень близко к разрыву, наблюдаемому в других системах.

Разделение тория и протактиния методом ионного обмена. Салливен и Стаднер (частное сообщение) исследовали как катионообменные, так и анионообменные смолы. Найдено, что при катионном обмене на смолах торий и протактиний могут быть полностью извлечены из разбавленных (0,1 М до 0,2 М) азотнокислых растворов. Затем торий

элюируют 0,2 М раствором сульфата аммония при рН 3,4. При этом протактиний не элюируется. Обнаружено также, что в растворах, к которым добавляют плавиковую кислоту до момента осаждения ThF_4 , торий и протактиний не адсорбируются катионообменными смолами.

Разделение тория, протактиния и урана возгонкой. Другой метод выделения протактиния из облученного тория разработан Мельмом [27]. Он заключается в хлорировании образца тория, облученного нейтронами, четыреххлористым углеродом при температуре 600° , пятихлористым фосфором при температуре 200° или хлоридом алюминия при температуре 400° . Последующее разделение трех хлоридов (тория, протактиния и урана) осуществляется дробной возгонкой.

СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТА

Спектр испускания. Спектр испускания протактиния впервые изучен Шулером и Голновым [28], которые использовали 5 мг чистого K_2PaF_7 . Они исследовали видимую область между 4300 и 5600 Å, используя стеклянную разрядную трубку. В спектре было большое количество линий, из которых во многих обнаружена сверхтонкая структура. Недавно Томкинс и Фред [29] исследовали спектр в области от 2650 до 4370 Å, применив искровой метод с медными электродами. На основе этих и подобных им работ аналитические определения могут быть сделаны при количествах протактиния 0,2 мкг. Наиболее пригодными линиями для этой цели оказались 4291,3; 4248,1; 4217,2; 4056,1; 4018,2; 4012,9; 3970,0; 3957,8; 2980,5; 2959,7; 2940,2; 2909,6; 2743,9 Å. Часть спектра чистого протактиния воспроизведена на рис. 9. С правой стороны изображены линии протактиния, а с левой — линии меди, полученные за счет электродов. Рентгеновский спектр был исследован Бейте и Гроссе [30].

Получение металлического протактиния. Впервые о получении металлического протактиния было сообщено Гроссе и Агруссом [31] в 1934 г. Они сообщили о двух методах получения металлического протактиния. Один заключается в бомбардировке электронами с энергией 35 Кэв в высоком вакууме окисла протактиния, нанесенного на медную мишень. Другой метод заключается в разложении паров хлорида, бромиды или иодида на вольфрамовой нити при повышенной температуре и давлении $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В первом случае получается блестящая частично спекшаяся металлическая масса, устойчивая на воздухе. Во втором случае получается блестящий светлосерый частично сплавленный осадок. О каких-либо других свойствах металла Гроссе и

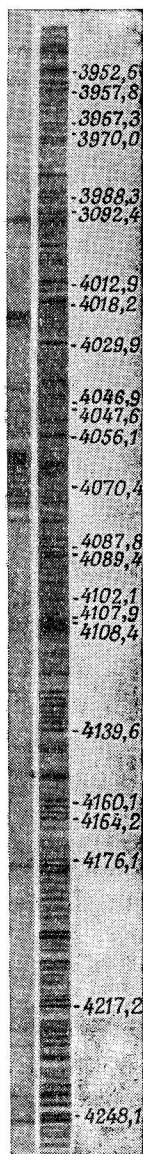


Рис. 9. Эмиссионный спектр протактиния в интервале 3950 — 4250 Å.

Слева — спектр меди, справа — спектр протактиния.

Агресс ничего не сообщали. Эльсон, Фрид и Селлерс [32] сообщили о получении металла иным методом. По их методу $\text{PaO}_{2,25}$ вначале восстанавливается до двуокиси, которая затем превращается в тетрафторид. Это соединение восстанавливается до металлического протактиния при температуре 1500° металлическим барием. Захариазен идентифицировал эти образцы [33] анализом рентгенограмм.

Физические свойства [33]. Металлический протактиний обладает тетрагональной структурой с параметрами решетки $a_1 = 3,925 \text{ \AA}$ и $a_3 = 3,238 \text{ \AA}$. Расчетная плотность 15,37. Каждый атом металла имеет 10 ближайших соседей, 8 на расстоянии $3,212 \text{ \AA}$ и 2 на расстоянии $3,238 \text{ \AA}$. Радиус (металла) для координационного числа 12 равен $1,63 \text{ \AA}$. Структура протактиния не похожа на структуру других металлов, и ее можно рассматривать как объемно центрированную кубическую решетку, деформированную путем сжатия перпендикулярно к оси, так что отношение осей уменьшается от 1 до 0,825. Протактиний — ковкий металл серого цвета и обладает приблизительно такой же твердостью, как и уран.

Химические свойства. Химические свойства металлического протактиния пока еще тщательно не изучены. Единственное наблюдение, сообщенное Гроссе [31], заключается в очевидной инертности к воздуху. Эльсон, Фрид и Селлерс [32] наблюдали реакцию с водородом при температуре 250° с образованием гидрида, реакцию с воздухом с образованием моноокиси и реакцию с иодом с образованием летучих соединений, которые еще не идентифицированы.

СОЕДИНЕНИЯ ПРОТАКТИНИЯ

Гидрид протактиния. Гидрид протактиния PaH_3 был приготовлен [32] из металлического протактиния и водорода при температуре от 250 — 300° . Захариазен идентифицировал его рентгенографически. Это соединение черного цвета и имеет приблизительно формулу PaH_3 . Параметр решетки равен $6,648 \text{ \AA}$. Решетка PaH_3 обладает кубической симметрией и изоструктурна с UH_3 .

Нитрид протактиния. Сообщалось о вероятном получении PaN_2 [34]. Это светложелтое твердое соединение, получающееся в результате действия NH_3 на PaCl_5 или PaCl_4 при температуре 150° . Это соединение, по видимому, изоструктурно UN_2 , но нельзя исключить возможность присутствия атомов кислорода в кристалле.

Карбид протактиния. Монокарбид протактиния, согласно частному сообщению Селлерса и Эльсона, был приготовлен восстановлением PaF_4 металлическим барием в графитовом тигле при температуре 1400° . Дифракционная рентгенограмма продукта показала, что это, по видимому, PaC . Попытка получения PaC_2 при взаимодействии PaO_2 с углеродом при температуре 2100° привела к образованию порошкообразного соединения, которое не могли отделить от графита.

Гидроокись протактиния. Гидроокись протактиния осаждается из раствора при добавлении к нему основания. Не получено никаких данных о растворимости в щелочных растворах, но сделано наблюдение, что при pH от 7 до 7,5 осаждение проходит неполностью. При больших значениях pH и отсутствии комплексообразователей растворимость гидроокиси протактиния порядка 1 — 2 мг/л (или меньше). В таких комплексообразующих средах, как растворы фторидов, оксалатов и тартратов, протактиний обладает заметной растворимостью даже при значениях

pH от 8 до 10. Гидроокись, повидимому, обладает слабыми — если вообще обладает — амфотерными свойствами, поскольку сплавление с содой не приводит к заметной растворимости и гидроокись не растворяется в крепкой щелочи [36].

Оксиды протактиния. Гроссе [15] сообщил о получении Pa_2O_5 нагреванием гидроокиси или оксалата в воздухе. Формула написана по аналогии с ниобием и танталом, и не было никаких аналитических доказательств для ее подтверждения. Эльсон, Фрид, Селлерс, Захариазен [37] исследовали систему протактиний — кислород, идентифицируя фазы по их рентгенограммам. Pa_2O_5 — белое твердое вещество, получалось обработкой двуокиси кислородом [37] при температуре 1110° . У него кубическая структура типа флюорита с параметром решетки $a = 5,416 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Кристаллическая решетка несколько расстроена: имеет пустые узлы вместо атомов металла и некоторое количество кислорода между узлами [38]. Другую форму пятиокиси получили в виде белого твердого вещества (при попытке получения фторида), действуя пятифтористым бромом на окисел, полученный прокаливанием гидроокиси. Эта форма Pa_2O_5 — ромбическая и изоструктурна с Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Действительная элементарная ячейка решетки неизвестна, но псевдоячейка содержит одну молекулу; параметры решетки $a_1 = 6,92$; $a_2 = 4,02$ и $a_3 = 4,18$. Белый окисел, полученный прокаливанием гидроокиси в воздухе при температуре $500\text{—}1100^\circ$, имеет приблизительный состав [38] $\text{Pa}_4\text{O}_9(\text{PaO}_{3,25})$, но не Pa_2O_5 , как ранее предполагалось. Этот окисел также имеет кубическую

структуру с параметром решетки $5,46 \text{ \AA}$. Были получены и другие промежуточные соединения (о подобном же положении см. на стр. 119 и сл.). Если нагревать $\text{PaO}_{3,25}$ в вакууме до 1000° , образуется черный окисел кубической структуры и его состав находится между $\text{PaO}_{2,25}$ и $\text{PaO}_{3,30}$. Если это соединение, в свою очередь, нагревать от 1100 до 1600° , образуется черный окисел $\text{PaO}_{3,30}$ с тетрагональной структурой. На одну элементарную ячейку приходится 2 атома металла; параметры решетки $a_1 = 3,837$ и $a_3 = 5,572 \text{ \AA}$. Дальнейшее нагревание от 1600 до 1700° приводит к образованию окисла черного цвета с кубической структурой промежуточного состава между $\text{PaO}_{3,0}$ и $\text{PaO}_{3,2}$. Двуокись получается в виде твердого черного вещества восстановлением $\text{PaO}_{3,25}$ водородом при температуре около 1600° [32]. Она была также получена при попытке восстановления PaCl_5 цинком [37]. PaO_2 имеет также кубическую

структуру типа флюорита; параметр решетки $a = 5,507 \text{ \AA}$. Двуокись при комнатной температуре, очевидно, устойчива на воздухе и почти не взаимодействует с серной, соляной и азотной кислотами. Однако она легко растворяется в плавиковой кислоте.

Гексагональная форма окисла протактиния (возможно, Pa_2O_5) образуется из $\text{PaO}_{3,25}$ при длительном нагревании в кислороде при температуре 1100° .

Моноокись PaO получается в виде черного вещества (вероятно, как поверхностное загрязнение), если металлический протактиний подвергается действию воздуха. Захариазен [38] исследовал его рентгенограммы и показал, что моноокись имеет структуру типа NaCl с параметром решетки $a = 4,961 \text{ \AA}$. Расчетная плотность 13,43.

Оксисульфид протактиния. Оксисульфид протактиния PaOS был получен Эльсоном, Фридом и Селлерсом [34] при действии на PaCl_5 сероводородом. Сероводород, очевидно, является достаточно сильным восстановителем, чтобы образовать четырехвалентный протактиний, в то

время как следы воды или кислорода, вероятно, скорее способствуют образованию оксисульфида, чем дисульфида. Это желтое соединение структурно с ThOS, UOS и NpOS; оно тетрагонально, с 2 молекулами в ячейке; параметры решетки $a_1 = 3,832 \text{ \AA}$ и $a_3 = 6,704 \text{ \AA}$. Захариазен показал [38], что какое-то количество протактиния в этом кристалле пентавалентно, так как размеры ячейки оказались меньшими, чем ожидали, и некоторые узлы атомов металла, вероятно, остаются свободными.

Галоидные соединения протактиния. Фториды. Гроссе [41] сообщил о приготовлении гидрата PaF_5 растворением Pa_2O_5 в плавиковой кислоте с последующим упариванием раствора. Это соединение описано как бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Эльсон, Фрид и Селлерс [32] сообщили о существовании тетрафторида, полученного действием на двуокись $\text{HF} + \text{H}_2$ при $500\text{--}600^\circ$. Это твердое вещество бурого цвета с высокой точкой плавления; оно было рентгенографически идентифицировано Захариазеном [40]. Это соединение имеет структуру типа ZrF_4 и изоструктурно с ThF_4 , UF_4 , NpF_4 и PuF_4 . Оно сравнительно устойчиво на воздухе, но реагирует с влажным воздухом, при нагревании образуя окисел. Тетрафторид может быть восстановлен до металла барием при повышенных температурах. Гайсинский сообщил об осаждении PaF_4 из раствора (см. стр. 106 и сл.). Эльсон, Фрид, Селлерс и Захариазен [37] представили доказательства существования летучих фторидов или оксифторидов. Они получают под действием BrF_3 и BrF_5 на $\text{PaO}_{2,25}$ и летучи в вакууме при температуре ниже 150° . Считают, что летучее соединение должно быть или PaF_5 , или PaOF_3 ; реагируя со следами воды или с кварцем сосуда, оно образует Pa_2O_5 .

Гроссе [11] приготовил двойной фторид протактиния и калия K_2PaF_7 , растворяя гидрат PaF_5 в воде и добавляя стехиометрическое количество фторида калия. Двойной фторид кристаллизуется в виде длинных острых бесцветных биоксиальных оптически анизотропных игл. Он устойчив в воздухе и растворим в горячем пятипроцентном растворе плавиковой кислоты. Это соединение было использовано для определения атомного веса протактиния; анализ на калий и протактиний дал формулу K_2PaF_7 .

Приводились также некоторые доказательства [42] существования двойного фторида протактиния и аммония; сообщалось также о комплексе NH_4PaF_6 в растворе.

Хлориды. Впервые соединение протактиния с хлором было получено Гроссе [31]. Он обрабатывал окисел фосгеном при температуре 550° , при этом образовывались длинные прозрачные почти бесцветные иглы, имевшие температуру плавления 301° и сублимировавшиеся ниже точки плавления. Гроссе предположил, что это пентахлорид. Был получен также другой, менее летучий продукт, вероятно оксихлорид PaOCl_3 . Эльсон, Фрид, Селлерс и Захариазен [37] сообщили о получении и идентификации тетрахлорида протактиния. Это соединение было получено действием водорода при температуре 600° на белый летучий PaCl_5 (?). Тетрахлорид представляет собой желто-зеленое твердое вещество, летучее в вакууме при 400° , с тетрагональной структурой типа UCl_4 , содержащей четыре молекулы в ячейке. Параметры решетки равны $a_1 = 8,377 \text{ \AA}$ и $a_3 = 7,482 \text{ \AA}$. Это соответствует ожидаемому положению PaCl_4 в ряду ThCl_4 , PaCl_4 , UCl_4 и NpCl_4 . Белый летучий хлорид, из которого приготовлен PaCl_4 , получен действием четыреххлористого углерода на $\text{PaO}_{2,25}$ при температуре примерно 200° и похож на ранее описанный PaCl_5 . Рентгенограмма этого соединения чрезвычайно сложна и до сих пор еще не расшифрована. При этой реакции обра-

зуется другое, несколько менее летучее соединение, вероятно оксихлорид, хотя оно тоже не было идентифицировано.

Бромиды. Гроссе сообщил [31] о получении пентабромида из хлорида и бромистого водорода или бромида щелочного металла. Свойства этого соединения не указаны. Эльсон, Фрид и Селлерс [34] сообщали о получении желтых летучих соединений при обработке $\text{PaO}_{3,25}$ бромистым алюминием, бромистым аммонием или бромистым тионилем. Продукты этих реакций не были идентифицированы.

Иодиды. Так же как и в случае бромидов, Гроссе [31] указал на возможность получения иодида из хлорида и иодистого водорода или иодида щелочного элемента. Эльсон, Фрид и Селлерс [34] описали летучие окрашенные соединения, которые образуются при воздействии AlI_3 на $\text{PaO}_{3,25}$, NH_4I на PaCl_5 и иода на металл. Свойства этих соединений еще не описаны.

ИОНЫ ПРОТАКТИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Поведение индикаторных количеств протактиния (носители протактиния). Значительная доля сведений, относящихся к удалению протактиния из раствора или суспензии осаждением других веществ в присутствии большого количества загрязнений, была получена из работ по концентрированию рудных остатков и из работ с индикаторными количествами. При отсутствии сильных комплексообразователей протактиний захватывается из кислотного раствора многими нерастворимыми соединениями и любым осадком, образующимся в щелочной среде. В табл. 12 содержатся данные о носителях индикаторных количеств и макроконцентраций протактиния.

Практически степень захвата протактиния из кислых растворов зависит от условий кислотности, от присутствия примесей, способствующих образованию коллоидов, от того, в какой мере протактиний присутствует в растворе в коллоидном или гидролизованном состоянии и, вероятно, от других еще не учтенных факторов. Таким образом, очевидно, отсутствие надежного метода удаления протактиния из какого бы то ни было раствора на носителях запутывало работающих в этой области в течение многих лет и каждый раствор приходилось исследовать отдельно. Такое невоспроизводимое поведение протактиния было отнесено к его ярко выраженной тенденции гидролиза в кислых растворах и, возможно, к образованию коллоидных частиц. Несколько исследователей также отметили, что результат применения носителей всегда ухудшается в присутствии циркония. Существование Pa^{4+} также подсказывало, что захват на носителях может изменяться в зависимости от валентного состояния протактиния, которое меняется от раствора к раствору.

Гидролиз и образование коллоидов. По аналогии с ниобием и танталом ожидали, что протактиний легко гидролизует. Никаких количественных данных по этому вопросу к настоящему моменту нет, но качественно это ожидание оправдывается в широких пределах. Легкость гидролиза в некомплексообразующих растворах, вероятно, была главной трудностью при попытках выделения протактиния.

Образование коллоидов при гидролизе соединений протактиния было продемонстрировано Шубертом [45]. Индикаторные количества протактиния при различных концентрациях нитрата уранила были приведены в равновесие с катионообменной смолой. Поскольку количество адсорбированного протактиния оставалось постоянным, а не менялось как функция ионной силы раствора, Шуберт сделал вывод, что в этом процессе участвует неионизируемое вещество.

Носители протактиния

Осадок	Осадитель	Условия	Захват, %
<i>Макроконцентрации в присутствии больших количеств загрязнений [23, 43]</i>			
ZrP ₂ O ₇	H ₃ PO ₄	20% HCl, H ₂ O ₂	20—95 ^а
Th(C ₂ O ₄) ₂	H ₂ C ₂ O ₄		90—95 (?)
K ₂ TaF ₇	KF		90—95
SiO ₂			90—95 (?)
MnO ₂	KMnO ₄	1M HNO ₃ ^б	15—95 ^а
ZrO(JO ₃) ₂	HJO ₃	1,0M HNO ₃	35—95 ^а
ZrO(JO ₃) ₂	HJO ₃	0,1M HNO ₃	45—95
Салицилат тантала	Салициловая кислота	0,1M HNO ₃	80—95
K ₂ CeF ₆	KF	0,1M HNO ₃	60—95
Гидроокиси тантала, титана и ниобия	Подогрев	0,05M — 0,1M HNO ₃	70—90
Танинаты тантала и ниобия	Таннин	pH = 5 ÷ 7	95—99
Сульфиды висмута, ртути и сурьмы	H ₂ S	1,1% HCl	25—63
Re ₂ S ₅	Na ₂ S ₂ O ₃	15% HCl	40—60
ZrOAsO ₃ , селенит			60—90
Гидроокиси и другие осадки из щелочных растворов			95—100

Индикаторные концентрации [44]

Th(C ₂ O ₄) ₂	H ₂ C ₂ O ₄	1 н. — 1,5 н. HCl	95—100
Th(JO ₃) ₄	HJO ₃	0,5 н. — 6 н. HNO ₃	90—100
ZrO(JO ₃) ₂			
Ce(JO ₃) ₄			
Th ₂ O ₇	H ₂ O ₂	0,2 н. HCl	92
K ₂ Th(SO ₄) ₃	K ₂ SO ₄		82
K ₂ ThF ₆	KF	1,0 н. HNO ₃	30—90
K ₂ UF ₆	KF	1,0 н. HNO ₃	30—99 ^в
K ₂ CeF ₆	KF	1,0 н. HF	99
ZrO(H ₂ PO ₄) ₂	H ₃ PO ₄		98
ZrOAsO ₃	H ₂ AsO ₃	2,6 н. HCl	90
LaF ₃	HF	0,5 н. — 6 н. HCl 0,5 н. HNO ₃	70—98
BaF ₂			
CaF ₂			
MnO ₂	KMnO ₄	0,5 н. — 8 н. HNO ₃	95

^а Нижние и промежуточные значения найдены на сбросных растворах при получении протактиния, содержащих La, Ca, Ba, Fe, Si, Mn, Ni, Ti, Zr и Al.

^б Обработка щелочью.

^в Растет с ростом концентрации KF.

Недавно Меддоком и Майлсом [46] были проведены некоторые работы, посвященные изучению степени гидролиза различных протактиниевых растворов. Индикаторные количества протактиния в растворах различного состава подвергали центрифугированию при 20 000 g и определяли величину потерь; результаты представлены в табл. 13. Эти исследователи пришли к заключению, что истинные растворы в азотной

Таблица 13

Количества протактиния, удаляемые центрифугированием из различных растворов [46]

Раствор	pH	Уменьше- ние Ра, %
Буферный ацетат натрия	9,0	92
	5,4	90
	4,5	51
	4,2	70
	3,6	59
	3,1	44
	2,9	49
	2,3	45
	1,6	48
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$	1,0	11—60
	0,75	30
	0,65	45
Лимонная кислота	4,0	0
	NH_4F	9,0
HNO_3	1,0 ^a	24
	3,0 ^a	8
	6,0 ^a	2
HCl	0,5 ^a	45
	1,0 ^a	36
	3,0 ^a	15
	6,0 ^a	0

^a Нормальность.

и соляной кислотах получаются при концентрации кислот не ниже 3 M. Истинные растворы существуют также в комплексообразующих средах. Другие предварительные опыты, проведенные Ван-Винклем и Джоном с ультрацентрифугой, подтвердили присутствие коллоидных частиц в слабокислых растворах протактиния.

Приближенное представление о скорости гидролиза может быть получено из некоторых неопубликованных работ Селлеса и Эльсона. Протактиний во фторидном растворе обрабатывали нитратом алюминия и проводили наблюдения за переходом протактиния в диизопропилкарбинол при экстракции в зависимости от времени. Уменьшение на 50% получалось приблизительно за 15 мин. Этот раствор был примерно 0,5 M по азотной кислоте и 4,0 н. по концентрации соли.

Растворимость протактиния в кислотах. В 1946 г. Томпсон [47] определил растворимость гидроокиси протактиния в кислотах различных

Таблица 14

Растворимость соединений протактиния в кислых растворах [47, 48]

Кислота	Концентрация, моляльность	Растворимость, г/л
Хлорная	11,7	2,20 ^a
	11,0	0,030
	7,1	0,0027
Соляная	9,61	0,30
	4,9	0,010
	3,33	0,0085
Азотная	0,99	0,0015
	15,3	4,2
	13,8	6,6
	9,44	5,5
	5,66	0,043
Серная	1,88	0,0056
	1,17	0,0037
	16,25	0,093
	10,95	1,8
	8,95	0,91
	4,97	3,3
	4,45	6,8
Плавиковая	4,39	1,4 ^b
	2,83	5,7 ^b
	0,46	0,78
	0,5—2,5	1—7 ^b
	0,05	0,93 ^г

^a Предварительное значение, полученное Селлерсом; поправка на гидролиз несколько увеличит это значение.

^b Равновесие не достигнуто.

^в См. [48].

^г Равновесие изучали в стеклянной посуде, результаты сомнительны.

концентраций. Результаты его работ, приведенные в табл. 14, были получены при установлении равновесия между 0,5 мг чистого окисла протактиния и 0,05 мл раствора. Растворимость протактиния определялась счетом α -распадов в аликвотной части раствора, а кислотность определялась микротитрованием. Время достижения равновесия колебалось в пределах от 1 до 24 суток. Недавно Селлерс начал производить подобное исследование. Предварительные результаты его исследований заметно превышают результаты, сообщенные Томпсоном. Он проследил за количеством растворявшегося протактиния в зависимости от времени и обнаружил быстрый рост, за которым следует медленный спад. Он предположил, что спад связан с гидролизом и что значения, полученные Томпсоном после длительного времени, не являются мерой истинной растворимости, а заметно занижены в зависимости от степени гидролиза.

Спектры поглощения протактиниевых растворов. По спектрам протактиния в различных растворах проведены предварительные исследования. Во всех случаях применяли протактиний, чистота которого превышала 97%. Исследовали ультрафиолетовую область. В этой области коэффициент молярной экстинкции колебался в пределах от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$. Чтобы иметь некоторые сведения о поглощении некомплексных ионов, были получены предварительные результаты по поглощению в перхлоратных растворах. В слабокислых перхлоратных растворах получены данные о существовании максимума в области 208 м μ . С возрастанием кислотности максимум смещается в сторону более длинных волн. Имеются также данные о существовании еще одного максимума в области длин волн 235 м μ для промежуточных кислотностей и в области 255—260 м μ для более кислых растворов.

Для хлоридной системы также получены предварительные результаты исследования. В слабокислых растворах (0,5—2 М) максимумы наблюдались при 213 и 258 м μ . Они увеличиваются по интенсивности и длине волны с увеличением концентрации хлорида. С увеличением концентрации кислоты (до 1 М) при низких концентрациях хлорида можно наблюдать три новых максимума при 228, 236 и 275 м μ . При увеличении концентрации хлорида и при постоянной концентрации кислоты (2 М) можно наблюдать максимум при 236 м μ и новый максимум при 267 м μ . В соляной кислоте от 5 до 8 М концентрации при 228 и 269 м μ еще наблюдаются максимумы, но, кроме них, обнаруживается еще один новый пик при 247 м μ . Можно вывести заключение, что новые пики на кривой поглощения, которые наблюдаются в более кислых хлоридных и перхлоратных растворах, свидетельствуют об образовании новых ионов в результате удаления из них атомов кислорода или гидроксильных групп. Другие изменения в интенсивности и длине волны, наблюдаемые при изменении концентрации хлорида, связаны с образованием различных хлоридных комплексов. Хлоридная система, повидимому, является сложной и требует более детального количественного исследования.

Сульфатная система, повидимому, столь же сложна, как и хлоридная. В случае слабокислых сульфатных растворов наблюдаются максимум при 215 м μ и плато в области 280—300 м μ . При увеличении концентрации кислоты интенсивность этих максимумов уменьшается и в то же время увеличение концентрации сульфата вызывает увеличение интенсивности. Примерно при 6 М растворе H_2SO_4 плато в области 280—300 м μ стягивается в максимум при 298 м μ и появляется новый максимум при 225 м μ . В серной кислоте 15—16 М концентрации наблюдается новый максимум при 323 м μ .

Электролитическое поведение. Электроосаждение. Прилагая усилия по разработке метода выделения протактиния с использованием титана в качестве носителя, Гайсинский и его сотрудники [49] проделали значительную работу по исследованию электролитического поведения протактиния в присутствии титана и других загрязнений. При изменении электролита и режима процесса протактиний может быть осажден либо на катоде, либо на аноде. Так, в растворе сульфата натрия при pH, равном 1,5, протактиний осаждается на свинцовом катоде. В растворах [50] титана и протактиния во фториде аммония при pH, равном 6, на катоде осаждается 50—75% протактиния совместно примерно с 10% титана. Подобно этому в растворах [51] тантала и протактиния в смеси фтористоводородной кислоты и триэтиламина при pH, равном 5,7, протактиний осаждается на катоде с небольшим количеством тантала [52].

Анодное осаждение происходит в растворах азотной и серной кислот или в карбонатных растворах [53]. В 1 н. растворе серной кислоты протактиний осаждается на аноде из двуокиси свинца. На аноде из двуокиси свинца протактиний также осаждается из карбонатных растворов щелочных металлов, содержащих сульфат, при pH, равном 7,5—8,2. Оказалось, что эти процессы не характеризуются критическим потенциалом; потенциал при заданной скорости осаждения меняется от эксперимента к эксперименту. Гайсинский сделал вывод, что осаждение связано с образованием перекисного соединения в результате либо какого-то вторичного анодного процесса, либо взаимодействия с перекисью свинца. Он предположил, что протактиний окисляется до Pa_2O_6 , и нашел потенциал на электроде из перекиси свинца в кислом растворе равным 1,54—1,70 в.

Таблица 15
Электролитический перенос ионов в растворах протактиния ([46] и частное сообщение Салливена и других)

Раствор	Концентрация, моляльность	В анодной части, %	В катодной части, %
HCl	0,2	6,6	73,4
	1,0	0	65,8
	1,0	3	17,8
	2,0	16,9	37,7
	3,0	7,8	9,8
	4,0	30,4	26,6
	4,0	7,1	3,1
	6,0	11,1	9,1
	6,0	1,6	5,7
	7,0	16,4	1,9
	8	3,8	0
NH ₄ F	9	1,8	0
	0,5	5,0	0
Лимонная кислота	0,5	4,8	0,7

Некоторая работа по осаждению протактиния на металлах была проведена Камарка, Буисьером и Гайсинским [54]. Они установили, что в разведенной плавиковой кислоте протактиний осаждается в количестве от 10 до 96% на погруженных в раствор полосках металлического бериллия, алюминия, марганца, цинка, свинца, причем количество осажденного протактиния уменьшается с увеличением электроотрицательности металла.

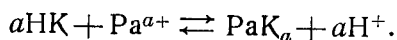
Опыты по переносу тока. Некоторые количественные данные о зарядах ионов протактиния в хлоридном растворе были получены из результатов работ с ионообменными смолами. Дальнейшие сведения, опять-таки качественные по своему характеру, были получены (по частному сообщению Салливена, Селлеса и Дженда) из экспериментов с индикаторными количествами по переносу тока в хлоридных растворах. Электролизер состоял из центральной части, отделенной от частей, прилегающих к обоим электродам, дисками из пористого стекла. В централь-

ную часть вводили в индикаторных количествах протактиний и проводили электролиз в течение интервалов времени от 12 до 24 час. при токе 10 мка и 45 в. Контрольные опыты показали, что диффузия играет ничтожную роль. Результаты исследований представлены в табл. 15. Можно вывести заключение, что в растворах соляной кислоты ниже 3 М концентрации протактиний присутствует главным образом в виде катиона, а в растворах выше 6 М концентрации — главным образом в виде аниона.

Меддок и Майлс [46] осуществили подобные же исследования. Электролиз проводили в течение 12 час. при токе в 10 мка и напряжении от 12 до 90 в. Данные этой работы также представлены в табл. 15. Результаты их исследования в 6 М растворе соляной кислоты в некоторой мере противоречат работе Салливена, Селлерса и Дженда (частное сообщение). Так, Меддок и Майлс [46] нашли, что протактиний в таких растворах существует главным образом в виде катиона, а Салливен с сотрудниками нашли примерно одинаковое количество как катионов так и анионов. Однако эти эксперименты производились с такой точностью, что трудно решить, какой из этих результатов более правилен. Во фторидах и цитратах протактиний находится главным образом в виде анионов, что согласуется с другими наблюдениями, производившимися с применением ионообменных смол.

Некоторые данные о ионах в растворах, установленные исследованиями по ионному обмену, см. на стр. 95.

Распределение ионов между несмешивающимися растворителями. В 1948 г. Эльсон изучал распределение чистого протактиния в макроскопических концентрациях между водными растворами различной кислотности и тиофенкарбонилтрифторацетоном (ТТА), образующим клешневидные соединения. ТТА можно рассматривать как слабую кислоту, и реакция может быть представлена следующим образом:



Таким образом, константа равновесия

$$K = \frac{[\text{PaK}_a] \gamma_{\text{PaK}_a} \cdot [\text{H}^+]^a \gamma_{\text{H}^+}}{[\text{Pa}^{a+}] \gamma_{\text{Pa}^{a+}} \cdot [\text{HK}]^a \gamma_{\text{HK}}}$$

является функцией кислотности (если предположить, что значения активностей являются постоянными), и порядок этой зависимости определяется зарядом металлического иона, входящего в показатель степени. Бензольные растворы тиофенкарбонилтрифторацетонового комплекса протактиния приводили в равновесие с перхлоратными растворами при постоянной концентрации перхлората и различных концентрациях кислоты. Равновесие достигается быстро, а поэтому на его установление затрачивали 1—5 мин. Небольшие периоды времени, необходимые для установления равновесия, а также приближение к равновесию с комплексом в органическом растворителе были использованы для сведения к минимуму явлений гидролиза. В перхлоратных растворах, где комплексообразование (если оно вообще имеет место) очень мало, значение показателя a в области 0,01—0,1 М H^+ было примерно равно 0,5—1,5, а в пределах 0,1—1,2 М приближалось к 3. При 4,8 М кислотности возникает обратная зависимость от концентрации кислоты. Эти и подобные им наблюдения с учетом спектральных изменений и распределения на ионообменных смолах привели к заключению, что из иона протактиния удаляется атом кислорода или гидроксильная группа. Это заключение приводит к тому, что в слабокислых растворах присутствуют получившиеся в результате

гидролиза ионы типа $\text{Pa}(\text{OH})_{4,6}^{3,5+}$, $\text{PaO}(\text{OH})_{2,5}^{5+}$ и т. д., в среднекислых преобладают ионы PaO^{3+} или $\text{Pa}(\text{OH})_2^{3+}$ и в сильнокислых растворах, вероятно, имеются сольватированные ионы Pa^{5+} .

Низшие валентные состояния. Предполагалось, что протактиний в растворе существует в положительном пятивалентном состоянии, вероятно, в виде кислородсодержащего иона. До последнего времени не было получено доказательств существования более низких валентных состояний. В 1948 г. Гайсинский и Буисьер сообщили о фактах, доказывающих наличие более низких валентных состояний. Работа Гайсинского и Буисьера [55] заключалась в восстановлении цинковой амальгамой индикаторных количеств протактиния в соляной кислоте, содержащей цирконий и лантан. После восстановления осажденный LaF_3 уносил с собой протактиний, в то время как в подобном же эксперименте без восстановления протактиний оставался в растворе. Отсюда можно было прийти к заключению, что протактиний восстанавливается до состояния, в котором фториды нерастворимы, либо до четырехвалентного, либо до трехвалентного состояния. Более поздние работы, проведенные этими исследователями [56] на миллиграммовых количествах в присутствии значительно больших количеств циркония, тантала и титана, дали при восстановлении цинковой амальгамой 75%-ный выход нерастворимого фторида. Хлорид хрома (II) дает выход протактиния низшей валентности выше 50%; хлорид титана (III) также медленно восстанавливает протактиний. Фторидный осадок может быть промыт водой, лишенной растворенного кислорода, но быстро растворяется в разбавленной плавиковой кислоте при контакте с воздухом. На основе опытов с носителями (захватывается гипофосфатами, но не захватывается карбонатами) можно сделать заключение, что восстановленное состояние, вероятно, соответствует Pa^{4+} . Гайсинский и Буисьер сообщили [35] о восстановлении протактиния в растворе вышеописанным методом. Путем титрования сульфатом церия они определили, что в восстановленном состоянии протактиний четырехвалентен. Четырехвалентный протактиний окислился на воздухе за 30 мин. на 40%. Осаждение наблюдалось при обработке растворов едким натром, фторидом, иодатом, фосфатом, гипофосфатом, фениларсонатом натрия и насыщенным раствором сульфата калия. Оказывается, что четырехвалентный протактиний образует комплексы с цитратом, тартратом и, возможно, с карбонатом.

Эльсон [57] получил доказательство восстановления протактиния в растворе методами полярографии и спектрофотометрии. Полярограммы были получены для оксалатных растворов протактиния, чистота которого превышала 99%. Протактиний применяли в концентрации от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ М, а электролит в концентрации от 0,1 до 1,5 М. Кислотность меняли в пределах значений pH от 2,5 до 11,6. Две волны были получены в оксалатных растворах. Значение первой полуволны оказалось равным $-1,74$ в по отношению к насыщенному каломельному электроду, а значение второй полуволны зависело от концентрации водородных ионов, которая изменялась от $-1,92$ в при pH 2,5 до $-2,55$ в при pH 11,6. Оба восстановления были связаны с изменением заряда на один электрон и оказались необратимыми. Зависимость второго восстановления от концентрации ионов водорода должна указывать на удаление атома кислорода из оксипротактиниевого иона комплексного оксалата при восстановлении Pa (IV) до Pa (III).

Эльсон также сообщил о том, что были сделаны попытки спектрофотометрически проследить за восстановлением протактиния. Протактиниевые растворы были исследованы на поглощение света в ультрафиоле-

товой области. Растворы восстанавливали и замечали изменения в спектре. Так, Ра (V) в 1 M растворе H_2SO_4 имел максимумы поглощения при 208, 215 и 230 мμ. Восстановление вызывало уменьшение поглощения при этих длинах волн и появление новых максимумов в областях 245—260 и 285—290 мμ, относящихся к Ра (IV). Точно также в 2 M растворе HClO_4 восстановление вызывает новый максимум поглощения при 250 мμ.

ПРОТАКТИНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Растворимость в органических растворителях. Уже отмечено, что в связи с методикой выделения протактиний может быть экстрагирован рядом органических растворителей из водных растворов с малой комплексобразующей способностью. Значительные работы в индикаторных масштабах были проведены с большим числом растворителей. Результаты представлены в табл. 16. Из перечисленных растворителей наиболее полно были исследованы изопропилкарбинол и диизопропилкетон, применявшиеся и для макроколичеств протактиния. Оба растворителя оказались полезными при очистке протактиния от загрязнений. Диизопропилкетон применялся многими исследователями на последнем этапе получения протактиния высокой чистоты.

Кроме растворителей, перечисленных в табл. 16, произведены исследования и других растворителей. В своих работах по выделению протактиния Пеппард с сотрудниками [63] и Эльсон с сотрудниками [64] получили данные о способности протактиния экстрагироваться трибутилфосфатом из растворов с большим содержанием солей. Этот растворитель при подходящих условиях способен экстрагировать от 75 до 90% протактиния. При исследовании распределения протактиния между растворами перхлората и тиофенкарбонилтрифторацетоном Эльсон нашел, что при экстракции в органическую фазу как при низких, так и при высоких концентрациях кислоты переходит от 80 до 90% протактиния. Эта работа более подробно рассмотрена на стр. 105 и сл.

Меддок и Майлс [20, 46] исследовали процесс экстракции ряда протактиниевых комплексов. Изучены комплексы, полученные с купферроном, ацетилацетоном и 8-оксихинолином. Из насыщенных растворов ацетата натрия протактиний экстрагируется бензольным раствором ацетилацетона примерно на 40%. Из насыщенного раствора карбоната аммония протактиний экстрагируется амилацетатным раствором 8-оксихинолина на 70%. Купферроновый комплекс был исследован более полно. Установлено, что он экстрагируется бензолом, хлороформом, эфиром, амилацетатом, метилизобутилкетонем и нитрометаном из растворов с рН, равным 1, и до 4 н. кислотности. Последние четыре растворителя экстрагируют более 95% протактиния из равного объема 3 н. раствора азотной кислоты. Система купферрон — амилацетат исследована еще тщательнее, причем было изучено влияние кислотности, ионной силы, температуры и других факторов, влияющих на комплексобразование, а также способность к экстрагированию других катионов.

ПРОТАКТИНИЙ В АКТИНИДНОМ РЯДУ

Отношение протактиния к другим членам актинидного ряда подробно рассмотрено в гл. 17. Хотя и ясно, что многое в химическом поведении протактиния согласуется скорее с наличием электронов $6d$, а не $5f$, тем не менее недавно наблюдаемые низшие валентные состояния в растворе подтверждают предположение, что протактиний действительно является членом актинидного семейства переходных элементов.

Способность протактиния к экстрагированию органическими растворителями

Растворитель	Соль	Молярная концен-трация		Экстрак-ция в равные объемы, %	Литера-тура
		соли	кислоты		
Метил-п-толилкетон	Ca(NO ₃) ₂	2,5	1,0	37	58
Метил-п-гексилкетон	Ca(NO ₃) ₂	2,5	1,0	40	58
	AlCl ₃	4,0		72	59
Метилизобутилкетон	Ca(NO ₃) ₂	2,5	1,0	69	58
	AlCl ₃	4,0		79	59
Метил-п-пропилкетон	Ca(NO ₃) ₂	2,5	1,0	76	58
Метил-п-пропилкетон	AlCl ₃	4,0		67	59
Диизопропилкетон	NH ₄ NO ₃ или Mn(NO ₃) ₂ или Al(NO ₃) ₃ или Th(NO ₃) ₄	2,6	1,0	75	60
	Без соли		6—7	75	60
Диэтилкетон	AlCl ₃	4,0		67	59
п-Гексиловый спирт	Th(NO ₃) ₄	1,8	2,0	29	61
Этилизопропилкарбинол	Th(NO ₃) ₄	1,8	2,0	44	61
Циклогексанола	Th(NO ₃) ₄	1,8	1,0	52	61
Этил-п-пропилкарбинол	Th(NO ₃) ₄	1,8	2,0	24	61
2-этил-п-гексанола	Th(NO ₃) ₄	1,8	2,0	41	61
Метил-п-амилкарбинола	Th(NO ₃) ₄	1,8	2,0	37	61
Диизопропилкарбинола	Th(NO ₃) ₄	1,8	2,0	55	61
	Th(NO ₃) ₄	2,0	3,0	92	61
Амиловый спирт	AlCl ₃	4,0		90	59
Изобутиловый спирт	AlCl ₃	4,0		88	59
Бутанол-1	Th(NO ₃) ₄	0,9	1—2	23	61
	Al(NO ₃) ₃	0,7			
	AlCl ₃	4,0			
Бутанол-2	Th(NO ₃) ₄	0,9	1—2	32	61
	Al(NO ₃) ₃	0,7			
п-Октанол	Th(NO ₃) ₄	2,0	1,0	75	60
	NH ₄ NO ₃	3,0			
2,2'-дихлордиэтиловый эфир . . .	AlCl ₃	4,0		89	59
	CaCl ₂	6,0	6,0	83	59
2-этилгексанола	Th(NO ₃) ₄	2,0	1,0	72	60
	NH ₄ NO ₃	3,0			
Гептадеканол	Th(NO ₃) ₄	2,0	1,0	32	60
	NH ₄ NO ₃	3,0			
втор-Бутилацетат	Th(NO ₃) ₄	2,0	1,0	22	60
	NH ₄ NO ₃	3,0			
п-Амилацетат	Th(NO ₃) ₄	2,0	1,0	31	7
Диэтилцеллозольв ^а	Ca(NO ₃) ₂	2,5	1,0	67	58
Дибутокситетраэтиленгликоль . .	Ca(NO ₃) ₂	2,5	1,0	51	58

^а Диэтиловый эфир этиленгликоля (C₂H₅ОСН₂СН₂ОС₂H₅)^{*} — Прим. перев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 51, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1942.
2. Менделеев Д. И., Liebigs Ann. Chem., Suppl. 8, 172 (1872).
3. Hahn O., Meitner L., Naturw., 6, 324 (1918).
4. Soddy F., Granston J. A., Proc. Roy. Soc. London, A94, 384 (1918).
5. Fajans K., Naturw., 1, 339 (1913).
6. Grosse A. V., Naturw., 15, 766 (1927).
7. Van Winkle Q., Larson R. G., Katzin L. I., J. Am. Chem. Soc., 71, 2585 (1949).
8. Hahn O., Naturw., 16, 454 (1928).
9. Maurice J., Phil. Mag., 46, 684 (1923).
10. Grosse A. V., Naturw., 20, 505 (1932).
11. Grosse A. V., Proc. Roy. Soc. London, A150, 365 (1935).
12. Seaborg G. T., Thompson S. G., Glass R. A., J. Am. Chem. Soc., forthcoming к печати.
13. Emmanuel-Zavizziano H., Compt. rend., 200, 1843 (1935).
14. Tchong Da-Tchang, Bull. soc. chim. France, 3, 271 (1936).
15. Grosse A. V., Ber., 61, 233 (1928).
16. Graue G., Kading H., Naturw., 22, 387 (1930).
17. Grosse A. V., Agruss M., Ind. Eng. Chem., 27, 422 (1935).
18. Larson R. G., Katzin L. I., Hausman E., Paper 6.2 of the Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B; AEC Technical Information Service, Oak Ridge, Tenn., 1952.
19. Thompson R. C., Van Winkle Q., Malm J. G., Report CC-3789, March. 14, 1947.
20. Maddock A. G., Miles G. L., J. Chem. Soc., 1949 (supplementary issue 2), 253.
21. Bouissières G., Haissinsky M., Bull. soc. chim. France, 1951, 146.
22. Elson R. E., Mason G., Peppard D. F., Sellers P. A., Studier M. H., J. Am. Chem. Soc., 73, 4974 (1951).
23. Elson R. E., Sellers P. A., John E. R., Report ANL-4176, 1948.
24. Kraus K. A., Van Winkle Q., Report CC-3365x, June 30, 1945.
25. Kraus K. A., Moore G. E., Report AECD-2866, March 31, 1949; J. Am. Chem. Soc., 72, 4293 (1950).
26. Kraus K. A., Moore G. E., Report ORNL-673, Nov. 13, 1950.
27. Malm J. G., Report ANL-4490, July 27, 1950.
28. Schuler H., Gollnow H., Naturw., 22, 511 (1934).
29. Tomkins F. S., Fred M., J. Optical Soc. Am., 39, 357 (1949).
30. Beuthe H., Grosse A. V., Z. Physik, 61, 172 (1930).
31. Grosse A. V., Agruss M., J. Am. Chem. Soc., 56, 2200 (1934).
32. Elson R. E., Fried S., Sellers P. A., Report ANL-4593, 1951.
33. Zachariasen W. H., Report AECD-3113, 1951.
34. Elson R. E., Fried S., Sellers P. A., Report ANL-4545, 1950.
35. Haissinsky M., Bouissières G., Bull. soc. chim. France, 1951, 146.
36. Grosse A. V., J. Am. Chem. Soc., 52, 1742 (1930).
37. Elson R. E., Fried S., Sellers P. A., Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 5791 (1950).
38. Zachariasen W. H., Plettinger A., Report ANL-4515, 1950.
39. Kraus K. A., Moore G. E., Reports ORNL-329, June 1, 1949; ORNL-330, Apr. 27 1949.
40. Zachariasen W. H., Plettinger H. A., Report ANL-4552, Dec. 28, 1950.
41. Grosse A. V., Science, 80, 513 (1934).
42. Emmanuel-Zavizziano H., Compt. rend., 202, 1053 (1936).
43. Van Winkle Q., Report CC-3056, June 30, 1945.
44. Thompson R. C., Reports CC-3787, Jan. 1947, AECD-1897, 1948.
45. Schubert J., Report CC-2584, Feb. 1, 1945.
46. Maddock A. G., Miles G. L., J. Chem. Soc., 1949 (supplementary issue 2), 248.
47. Thompson R. C., Report CC-3637, Oct. 7, 1946.
48. Perlman I., Report RL-4.5.48, Aug. 1946.
49. Haissinsky M., Elektrochemie des substances radioactives et des solutions extrêmement diluées, Hermann & Cie., Paris, 1946.
50. Haissinsky M., Emmanuel-Zavizziano H., J. Chem. Phys., 34, 641 (1937).
51. Emmanuel-Zavizziano H., Haissinsky M., Compt. rend., 206, 1102 (1938).

52. Bouissières G., J. phys. radium, **2**, 72 (1941).
53. Haissinsky M., J. chim. phys., **43**, 66 (1946).
54. Camarcat M., Bouissières G., Haissinsky M., J. chim. phys., **46**, 153 (1949).
55. Haissinsky M., Bouissières G., Compt. rend., **226**, 573 (1948).
56. Bouissières G., Haissinsky M., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2), 256.
57. Elson R. E., at the Detroit meeting of the American Chemical Society. Apr. 1949, готовится к печати.
58. Yaffe L., Hébert J., Mackintosh C. E., Report MC-130, Apr. 1, 1945.
59. Maddock A. G., Stein L. H., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2), 258.
60. Hyde E. K., Wolf M. J., Report CB-3810, Apr. 30, 1947.
61. Steahly F. L. et al., Report Mon-N-125, 1946.
62. Hyde E. K., Wolf M. J., Report CC-2636, Dec. 15, 1944.
63. Peppard D. F. et al., Report ANL-4490, 1950, p. 64—74.
64. Elson R. E., Sellers P. A., Mech J. F., Mason G. W., Janda E. C. Sullivan J. C., Huizenga J. R., Studier M. H., Report ANL-4411, Feb. 13, 1950.

Глава 6

ХИМИЯ УРАНА

Г. ГЕКСТРА и Дж. КАЦ

ВВЕДЕНИЕ

Элемент уран был открыт в 1789 г. М. Г. Клапротом в ходе исследования смоляной руды Саксонских месторождений. Необычное новое «полуметаллическое вещество» было названо ураном в честь открытой в 1781 г. планеты Уран. Клапрот и следующие за ним два поколения химиков считали, что это вновь открытое вещество представляет металлический уран. Однако в 1841 г. Е. Пелиго показал, что полученное Клапротом вещество в действительности является окислом урана UO_2 . Пелиго затем удалось получить металлический уран восстановлением тетрахлорида урана калием. Можно считать поэтому, что основоположником химии урана является Пелиго.

Открытие Д. И. Менделеевым в 1872 г. * периодического закона сосредоточило внимание на уране как на тяжелейшем элементе, известном к тому времени. Различными исследователями было проведено значительное число работ с целью подтвердить место, отведенное урану Д. И. Менделеевым в периодической таблице элементов. В 1896 г. Беккерель впервые обнаружил явление радиоактивности на уране. Это важное открытие стимулировало интерес к урану (ранее довольно незаметному элементу), который сохранился и по настоящее время.

Уран играет главную роль в разрешении проблемы ядерной энергии. Изотоп U^{235} имеет большое значение, так как он — единственный природный изотоп, способный к делению на медленных нейтронах. Искусственный трансурановый элемент плутоний, также делящийся на медленных нейтронах, получен поглощением нейтронов изотопом U^{238} с двумя последующими β -превращениями, ведущими к образованию Pu^{239} .

Из всех актинидов уран был известен в течение наибольшего времени, и его исследования ведутся уже свыше 150 лет. Отсюда ясно, что в настоящей главе могут быть изложены только избранные разделы химии урана. Ниже обсуждаются только наиболее важные соединения урана, их некоторые свойства и методы получения, а также немногие, но весьма интересные проблемы химии растворов урана. Полный обзор работ по урану до 1936 г. можно найти в руководстве Гмелина по неорганической химии [1]. Обзор более поздних работ по химии урана и его бинарных соединений сделан Кацем и Рабиновичем [2]. Крокстон [3] составил обзор, в котором аннотируются все несекретные работы по химии урана, опубликованные до 1951 г. В предлагаемой главе делается попытка дать по возможности полный обзор только наиболее современных работ, опубликованных по данному вопросу.

* Эта дата авторами указывается неточно. Первое сообщение Д. И. Менделеевым было сделано в 1869 г. — *Прим. перев.*

ИЗОТОПЫ УРАНА

Известные природные и искусственные изотопы урана перечислены в табл. 17 (дополнительные сведения об этих изотопах см. в гл. 3).

Таблица 17

Радиологическая характеристика природных и искусственных изотопов урана [4]

Массовое число	Тип превращения	Энергия, Мэв	Период полураспада
<i>Природные изотопы</i>			
234 U (II)	α	4,763 (74%) 4,716 (26%)	$2,48 \cdot 10^5$ лет
235 Ac U	α	4,58 (10%) 4,47 (~3%) 4,40 (83%) 4,20 (4%)	$7,13 \cdot 10^8$ "
238 U (I)	α	4,18	$4,49 \cdot 10^9$ "
<i>Искусственные изотопы</i>			
227	α	6,8	1,3 мин
228	α (80%); электрон- ный захват (20%)	6,67	9,3 "
229	α (20%); электрон- ный захват (80%)	6,42	58 "
230	α	5,85	20,8 суток
231	α (0,0055%); электронный захват (> 99%)	5,45	4,2 "
232	α	5,31 (69%) 5,27 (31%)	70 лет
233	α	4,823	$1,62 \cdot 10^5$ "
236	α	4,499	$2,39 \cdot 10^7$ "
237	β^- , γ	0,245	6,75 суток
239	β^-	1,21	23,54 мин.
240	β^-	0,36	14 ± 1 час. [5]

Относительное содержание в природном уране трех его изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238 равно соответственно 0,006, 0,71 и 99,28%. Атомный вес урана, вычисленный по масс-спектрографическим и ядерным данным, равен 238,03; химическими методами для него найдено значение 238,07 [6].

НАХОЖДЕНИЕ УРАНА В ПРИРОДЕ

Уран широко распространен в природе. По наиболее надежной оценке, среднее содержание урана в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-6}$ г/г породы. Содержание урана в породах колеблется от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $25 \cdot 10^{-6}$ г/г, причем наибольшие его количества встречаются в кислых (с высоким содержанием окиси кремния) породах, например в граните. Сравни-

тельно небольшие количества урана находятся в основных базальтовых породах, подобных тем, которые слагают дно океана. Различные соображения приводят к выводу о том, что на глубине ниже 40 км от земной поверхности уран отсутствует. Количество урана в первом 20-километровом слое литосферы оценивают в 10^{14} т. В осадочных породах обычно присутствуют лишь незначительные количества урана. В морской воде содержание урана составляет около $1/2000$ его содержания в равном по весу количестве горных пород.

В живых телах уран присутствует в количествах, колеблющихся от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-9}\%$ (вес.), но биологическое значение урана до настоящего времени не ясно. Извлечение урана из воды морскими водорослями могло играть определенную роль при образовании некоторых урановых месторождений. В весьма небольших количествах уран содержится в метеоритах.

Роль урана в геологических процессах выходит за рамки этой главы. Геохимия урана рассматривается в книге Ранкама и Сахама [7], а также в многочисленных статьях, опубликованных американской геологической службой.

Хотя уран обычно рассматривают как один из редких элементов, в действительности он присутствует в земной коре в значительно больших количествах, чем такие «обыкновенные» элементы, как кадмий, висмут, ртуть, серебро и иод. Однако простого соотношения между средним содержанием элемента в земной коре и вероятностью обнаружения экономически важных его месторождений не существует. Несмотря на наличие многочисленных широко распространенных урановых минералов, только два из них — урановая смоляная руда и карнотит — имеют промышленное значение, но значительные месторождения их встречаются весьма редко. Урановая смоляная руда представляет двуокись урана, однако большинство ее образцов содержит значительно больше кислорода, что связано с возрастом и выветриванием окисла. Карнотит представляет комплексный ванадат уранила и калия.

Наиболее важными источниками урана являются месторождения урановой смоляной руды Бельгийского Конго и Канады (район Большого Медвежьего озера, Северозападная территория). Значительно меньшие месторождения урановой смоляной руды находятся в Чехословакии и еще меньшие залежи найдены в Англии, Восточной Африке, Австралии, США, СССР и континентальной Европе. Другой важный источник урана — карнотитовые месторождения на юго-западе Колорадо и северо-востоке Юта. Эти месторождения неоднородны по составу, но в целом содержат значительные количества урана и ванадия с большим преобладанием ванадия по отношению к урану. Интерес, проявляемый к урану в последнее время, стимулировал геологические изыскания, в результате которых отовсюду поступают сообщения об открытии урановых месторождений. В настоящее время эти сообщения трудно оценить, однако можно полагать, что в результате тщательных поисков будут найдены значительные месторождения урана. Краткое описание различных типов урановых месторождений, обнаруженных в США, дается Кайзером и др. [8].

Извлечение урана из руд обычно представляет довольно сложную задачу, поскольку в большинстве урановых руд отмечается большое разнообразие сопровождающих металлов. Для извлечения урана руду размельчают и обрабатывают кислотой, после чего уран выделяют при помощи ряда реакций осаждения. Типовой процесс извлечения урана показан на схеме 4 (стр. 114).

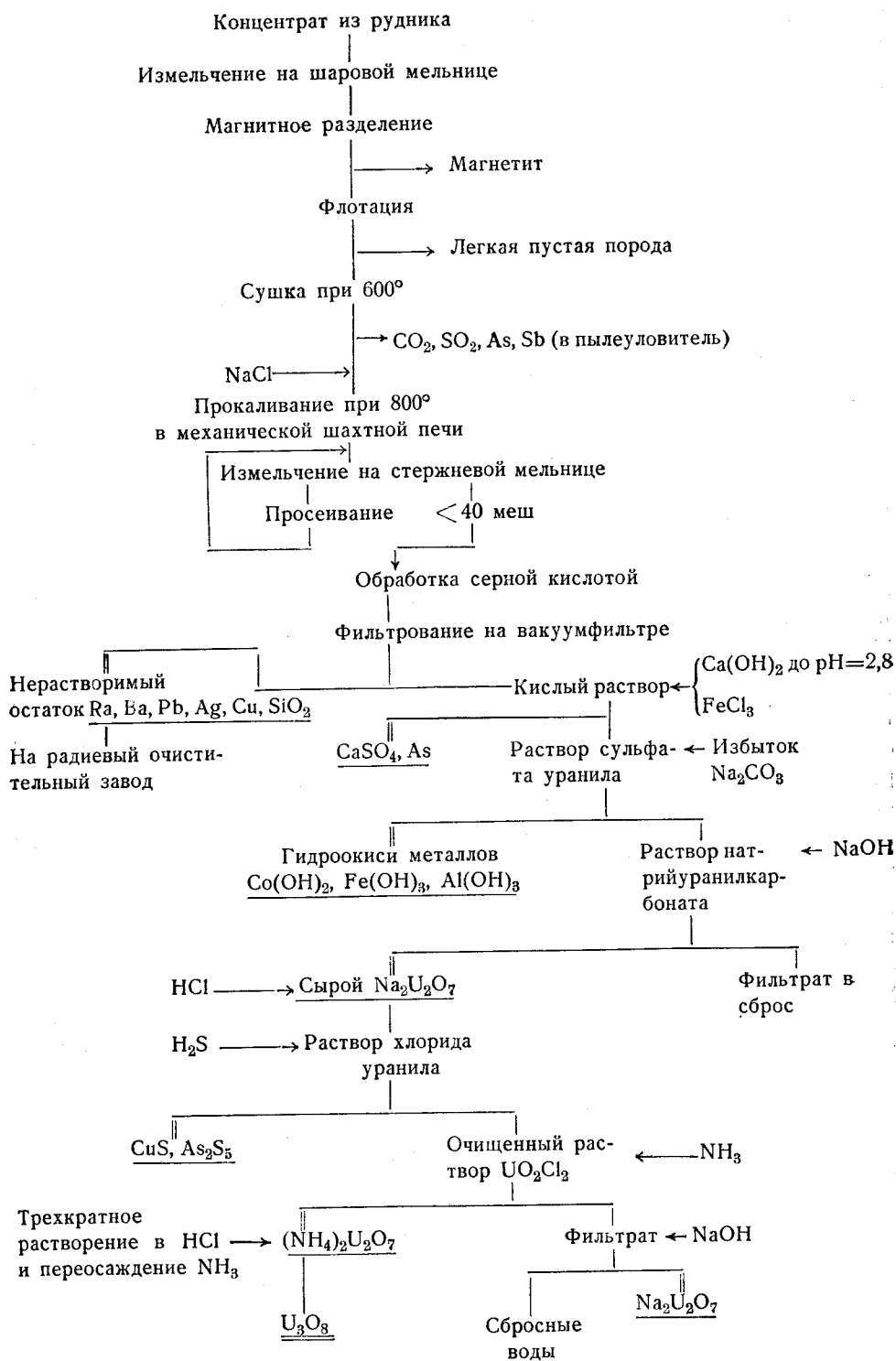


Схема 4. Технологическая схема производства U_3O_8 из канадской урановой смоляной руды на очистительном заводе в Порт-Хоуп (Онтарио).

Уран обычно выпускается очистительным заводом в виде закиси окиси урана U_3O_8 , которая растворяется в азотной кислоте с образованием раствора нитрата уранила. Дальнейшая очистка урана может быть достигнута экстракцией этиловым эфиром.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ УРАН

Получение металлического урана. Методы получения металлического урана подразделяются на пять классов:

1. Восстановление окислов урана углеродом в дуговой печи.
2. Восстановление окислов урана алюминием, магнием, кальцием или гидридом кальция.
3. Восстановление галогенидов урана щелочными или щелочно-земельными металлами.
4. Электролитическое восстановление галогенидов урана [9, 10].
5. Термическая диссоциация иодида урана (метод раскаленной проволоки) [11].

Метод 2 с применением гидрида кальция [12], а также методы 3, 4 и 5 наиболее употребительны. Электролитическое восстановление проводят в расплавах таких электролитов, как хлорид или фторид натрия, хлорид калия или кальция, или различные смеси этих солей. Хорошие результаты, например, были получены при использовании в качестве электролита эвтектической смеси $NaCl$ и $CaCl_2$ с добавкой UF_4 [13].

Физические свойства. Электронная конфигурация. Анализом атомного спектра газообразного урана определено [14], что основным состоянием является состояние $5f^3 6d 7s^2, {}^5L_6$. Ионизационный потенциал для первого электрона газообразного урана составляет около 4 в. Наличие трех $5f$ -электронов в атоме урана соответствует его положению в переходном ряду наиболее тяжелых элементов.

Кристаллическая структура, атомный и ионный радиусы. Металлический уран существует в трех кристаллических модификациях. Альфа-уран устойчив до 660° ; он имеет ромбическую кристаллическую решетку, которую лучше всего можно представить как искаженную плотнейшую гексагональную упаковку. Структура α -урана совершенно отлична от структуры хрома, молибдена и вольфрама. Атомы металлического урана обладают такими свойствами, какими они обладали бы, если бы не имели сферической формы, и поэтому атомам урана в металлическом состоянии невозможно приписать определенного радиуса. Бета-уран устойчив между 660 и 770° и имеет, повидимому, тетрагональную элементарную ячейку [15—17]. Бета-уран по своей структуре родственен α -урану, но имеет элементарную ячейку значительно больших размеров и заметно более низкой симметрии. Высокотемпературная γ -форма устойчива выше 770° и имеет объемноцентрированную кубическую структуру. В чистом уране β - и γ -модификации не могут быть фиксированы закалкой. Их структура изучена при помощи высокотемпературной камеры или путем стабилизации структуры молибденом или хромом.

Радиус атома урана в металлическом состоянии был вычислен Паулингом [18] и оказался равным $1,421 \text{ \AA}$. Указанное значение почти совпадает со значением $1,43 \text{ \AA}$, найденным Захариазеном [19] для атомного радиуса урана, соответствующего простой ковалентной связи урана в уранате кальция.

Для кислородных и фторидных соединений трехвалентного и четырехвалентного урана Захариазен [20] определил ионные радиусы, равные

0,89 Å для U^{4+} и 1,04 Å для U^{3+} . Вычисленные ранее Паулингом [21] и Гольдшмидтом [22] значения ионного радиуса четырехвалентного урана равны 0,97 и 1,05 Å.

Механические свойства. Уран — блестящий белый металл, по внешнему виду напоминающий сталь. Он хорошо поддается полировке. Уран недостаточно тверд для того, чтобы царапать стекло. Низкотемпературная форма полупластична и несколько тягуча, среднетемпературная форма хрупка, а высокотемпературная — пластична. Металл можно ковать, протягивать или выдавливать при высокой температуре; его можно также подвергать холодной обработке. Некоторые механические свойства металлического урана приведены в табл. 18.

Таблица 18

Механические свойства металлического урана

Свойство	Значение	Примечания
Поверхностная твердость по Роквеллу (шкала В)	100	Подвержен наклепу при штамповке или прокатке
Модуль упругости, кг/мм ²	10 500—17 500	Для α -фазы уменьшается с повышением температуры
Модуль сдвига, кг/мм ²	4600—8400	Для холоднотянутой проволоки
Объемный модуль упругости, кг/мм ²	6300; 10 500	Для металла, подвергнутого холодной обработке, и отожженной проволоки
Коэффициент Пуассона	0,20; 0,31	То же
Предел текучести, кг/мм ²	17,6—24,6	При остаточной деформации 0,2%
Прочность на разрыв, кг/мм ²	35—140	Зависит от обработки

Термические свойства. Наиболее надежное определение точки затвердевания урана было, повидимому, произведено Далем и Кливсом [23], применявшими металл 99,99% чистоты; ими было найдено значение $1133 \pm 2^\circ$. Однако Аллендорфер [24], работавший с 99,96%-ным металлом, нашел точку плавления урана равной $1090 \pm 2^\circ$. В табл. 19 приведены некоторые термические свойства металлического урана.

Таблица 19

Термические свойства металлического урана

Свойство	Фаза	Температурный интервал, °K	Значение	Литература
Атомная теплоемкость C_p	α	298—935	$3,15 + 8,44 \cdot 10^{-3} T + 0,80 \cdot 10^{-5} T^{-2}$	25
	β	935—1045	10,38	
	γ	1045—1300	9,10	
Энтропия S	α	298	$12,03 \pm 0,03$ энтропийной единицы	26
$S_T - S_{273}$	β	914—1047	$23,362 \lg T - 58,770$	27
	γ	1047—1170	$21,062 \lg T - 50,745$	

Магнитные свойства. Бейтс и Моллард [28] определили магнитную восприимчивость металлического урана, которая оказалась равной $1,740 \cdot 10^{-6}$ электромагнитных единиц/г при 20° . Указанные исследователи нашли, что в температурном интервале от 20 до 350° магнитная восприимчивость урана удовлетворяет уравнению

$$\chi_u = 32 \cdot 10^{-11} T + 1,564 \cdot 10^{-6} + \frac{24,0 \cdot 10^{-6}}{T}.$$

Крейссман и Мак-Гайр [29] исследовали магнитную восприимчивость урана в интервале от -195 до 1120° . Она оказалась равной при -195° $1,66 \cdot 10^{-6}$, при 25° $1,72 \cdot 10^{-6}$ и при 1120° $2,16 \cdot 10^{-6}$ электромагнитных единиц/г. При 698 и 808° были отмечены два резких скачка магнитной восприимчивости, которые могут быть сопоставлены с известными фазовыми превращениями металла, происходящими при этих температурах.

Результаты измерений магнитной восприимчивости соединений трехвалентного и четырехвалентного урана, полученные к настоящему времени, неубедительны и в значительной мере противоречивы. Урану в соединениях UJ_3 и UBr_3 приписывается электронная конфигурация $5f^2 6d^1$; для урана в соединении UCl_3 в этом отношении определенных данных [30] нет. Четырехвалентному урану в UO_2 и UF_4 на основе определения магнитной восприимчивости этих соединений методом разбавления [31, 32] была приписана конфигурация $6d^2$. Тетрахлорид урана ниже 80° может существовать в состоянии, включающем $5f$ -электроны, а при более высоких температурах [33] принимает структуру типа $6d$. Четырехвалентному урану в сульфате, оксалате и ацетилацетонате была приписана [34] структура $5f^2$. Дальнейшее рассмотрение электронной конфигурации урана и других актинидов см. в гл. 17 и 18.

Электрические свойства. Уран довольно плохой проводник электричества. Его электропроводность, равная от $2 \cdot 10^4$ до

Таблица 20

Реакции металлического урана

Реагент	Температура взаимодействия, $^\circ C$		Продукт взаимодействия
	компактного металла	порошкообразного металла	
Водород	250	25	UH_3
Углерод	1800—2400	800—1200	UC ; U_2C_3 ; UC_2
Азот	700	500	UN ; $UN_{1,75}$; UN_2
Кислород	150—350	Пирофорен	UO_2 ; β - UO_2 ; U_3O_8
Фтор	25		UF_6
Хлор	500—600	150—180	UCl_4 ; UCl_5 ; UCl_6
Бром	650	210	UBr_4
Иод	350	260	UI_3 ; UI_4
Вода	100	25	UO_2
Фтористый водород		200—400	UF_4
Хлористый водород		250—300	UCl_3
Аммиак	700	400	$UN_{1,75}$
Окись азота	400—500		U_3O_8
Метан		900	UC

$4 \cdot 10^4$ (ом·см)⁻¹, примерно в два раза меньше электропроводности железа.

Гудмен и Шенберг [35] сообщают, что металлический уран становится сверхпроводником при температуре от 0,75 до 1,3° К, причем температура превращения зависит от чистоты металла.

Химические свойства металлического урана. Металлический уран — в высшей степени реакционноспособное вещество. Он взаимодействует со всеми неметаллическими элементами, а также образует многочисленные интерметаллические соединения. Металлический уран вследствие его активной природы предложен в качестве поглотителя примесей при очистке инертных газов [36]. В ряду электроотрицательностей положение урана, повидимому, близко к бериллию. Некоторые реакции урана с неметаллическими элементами и соединениями неметаллических элементов приведены в табл. 20. Ниже они рассматриваются подробнее (стр. 119 и сл.).

Действие водных растворов кислот на компактный металлический уран дано в табл. 21.

Таблица 21

Взаимодействие компактного металлического урана с водными растворами кислот

Кислота	Скорость реакции	Продукт реакции	Примечания
HF	Медленная	UF ₄	Образуется нерастворимая пленка
HCl	Быстрая	Переменные количества U (III), U (IV) и гидратированной UO ₂	Реакция сложная
HNO ₃	Средняя	Нитрат уранила	
H ₂ SO ₄	Медленная	Кислый сульфат урана (IV)	С разбавленной H ₂ SO ₄ не взаимодействует
H ₃ PO ₄	Медленная	Кислый фосфат урана (IV)	Реакция протекает быстро в горячей H ₃ PO ₄
HClO ₄	Быстрая		Разбавленная кислота сравнительно неактивна

Едкие щелочи слабо действуют на металлический уран, но при добавлении к щелочному раствору перекиси водорода уран образует растворимые перуранаты.

СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

Порядок, в котором рассматриваются здесь соединения урана, в общем тот же, что и у Гмелина [1], за исключением того, что соединения, состоящие из трех элементов, расположены согласно соответствующей

классификации бинарных соединений (например, системы двуокись урана — окисел металла, уранаты и перуранаты помещены в раздел «Уран и кислород»). Термодинамические и физические свойства соединений урана приведены в табл. 31 и 32 (стр. 146 и сл.).

Уран и водород. Металлический уран взаимодействует с водородом при температуре от 250 до 300° с образованием гидрида определенного состава, имеющего формулу UH_3 . При высоких температурах он подвергается разложению; давление диссоциации гидрида достигает 1 атм при 432°. Диаграмма [37] давление — состав для системы уран — водород изображена на рис. 10.

Равновесие в этой системе устанавливается весьма медленно, о чем свидетельствует различие между найденным равновесным давлением при

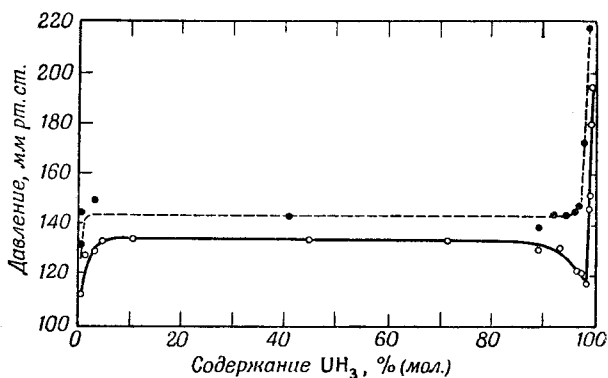


Рис. 10. Изотерма давление — состав для системы уран — гидрид урана — водород при 357°.

\circ — измеренные значения равновесного давления при разложении,
 \bullet — измеренные значения равновесного давления при образовании гидрида.

гидрировании и дегидрировании (продолжительность выдерживания системы перед каждым измерением равна приблизительно 48 час.). Небольшой спад кривой между 90 и 98% UH_3 воспроизводим, но не получил пока объяснения. Давления разложения гидрида урана [38] в зависимости от температуры приведены на рис. 11.

Гидрид урана используется в значительной мере при получении других соединений урана. Тонкораздробленный реакционноспособный металлический уран может быть получен гидрированием компактного металла; при гидрировании металл полностью превращается в микросталлический порошок, из которого водород может быть удален нагреванием в вакууме до 350—400°. Сам гидрид также химически активен и может быть использован для получения различных соединений урана (табл. 22).

Гидрид урана растворяется в азотной кислоте, в концентрированной хлорной и горячей концентрированной серной кислотах. Он нерастворим в щелочах и жидком аммиаке. Действие на гидрид урана галогенированных органических растворителей может вызвать взрыв. Другие органические растворители не реагируют и не растворяют гидрид урана. Гидрид урана может быть диспергирован в ртути. При этом образуется, повидимому, коллоидная система, а не истинный молекулярный раствор.

Уран и кислород. Бинарные окислы и их гидраты. Диаграмма состояния системы уран — кислород сложна и включает широкие области твердых растворов. Поэтому неудивительно, что различные

исследователи расходятся во мнениях относительно некоторых деталей этой системы. Три окисла урана UO_2 , U_3O_8 , UO_3 известны уже в течение длительного времени. Кроме того, в настоящее время имеются данные о существовании однооксида урана UO и $\beta\text{-UO}_2(\text{UO}_{3,25})$.

Кубиччиотти [39] исследовал окисление прутка металлического урана и нашел, что скорость этой реакции следует параболическому закону при низких температурах ($90\text{--}165^\circ$) и линейному — при более высоких ($165\text{--}215^\circ$). При температуре выше 215° окисление представляет реакцию порядка ниже первого, что было приписано растрескиванию пленки. Лорьер [40] наблюдал подобные закономерности в изменении скорости

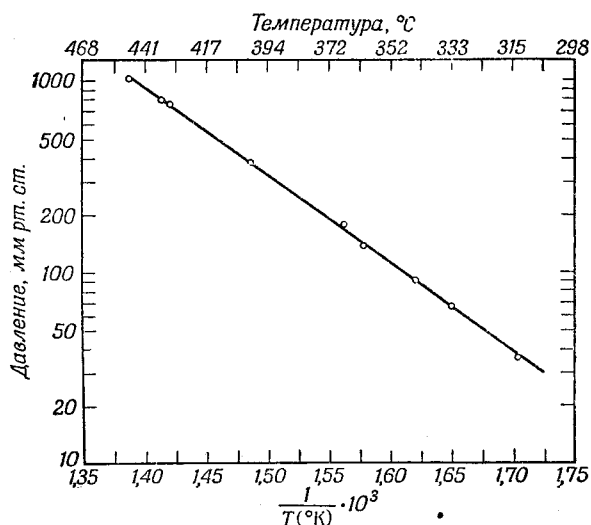


Рис. 11. Зависимость равновесных давлений в системе гидрид урана \rightleftharpoons уран + водород от температуры.

$$\lg p = -\frac{4590}{T} + 9,39$$

Экстраполированные значения

Давление мм рт. ст.	Температура, °C
0,01	130
0,10	169
1,00	216
10,00	274

реакции. Рентгенографическим анализом показано образование структуры UO_2 при 140° , дальнейшее постепенное окисление до $\beta\text{-UO}_2$ между 140 и 240° и появление структуры U_3O_8 выше 240° . Одноокись урана была получена при нагревании смеси металла и его двуокиси до 2000° в течение многих часов, однако чистой ее получить не удалось.

Растворимость кислорода в уране весьма мала, как и растворимость урана в одноокиси [41], поэтому область от U до UO на диаграмме состояния по существу является двухфазной. Это утверждение справедливо и для области от UO до UO_2 с тем исключением, что, как сообщает Захариазен [42], при составе $\text{UO}_{1,75}$ система гомогенна. Фаза указанного состава имеет структуру типа флюорита, характерную для UO_2 . Найдено [43], что смесь U и UO_2 при нагревании до $400\text{--}600^\circ$ образует простую кубическую фазу с такими же параметрами, как и у препарата Захариазена.

Наиболее обстоятельно была исследована область от UO_2 до UO_3 [43—49]. Считается общепризнанным, что при температуре ниже 250°

UO_2 способна к поглощению кислорода с образованием твердого раствора той же структуры. Относительно предельного состава этой фазы существуют разногласия и указываются значения от $\text{UO}_{2,19}$ до $\text{UO}_{2,34}$. Окислы, состав которых отвечает области твердых растворов, при нагревании выше 250° подвергаются распаду на UO_2 и $\beta\text{-UO}_2$. Считается установленным, что при низких температурах дальнейшее поглощение кислорода приводит к появлению тетрагональной фазы, но идет спор относительно того, до какого предела изменяется при этом состав окисла. Тетрагональная фаза не появляется в образцах, нагретых выше 500° , поскольку

Таблица 22

Взаимодействие гидрида урана с газами

Газ	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Продукт реакции	Примечания
Кислород	Прокаливание	U_3O_8	При недостаточном притоке воздуха образуется UO_2
Хлор	200	UCl_4	Вещество плавится во время реакции
Бром	200—300	UBr_4	Бурий, частично сплавленный порошок
Иод	400	(UI_4)	Нестойкое вещество
Водяные пары . .	350	UO_2	Черный окисел; по привесу определен состав $\text{UO}_{2,14}$
Сероводород . . .	400—500	US_2	Реакция идет медленно
Фтористый водород	20—400	UF_4	Зеленый сухой порошок
Хлористый водород	250—300	UCl_3	Сухой порошок
Бромистый водород	200	UBr_3	Красновато-бурий сухой порошок

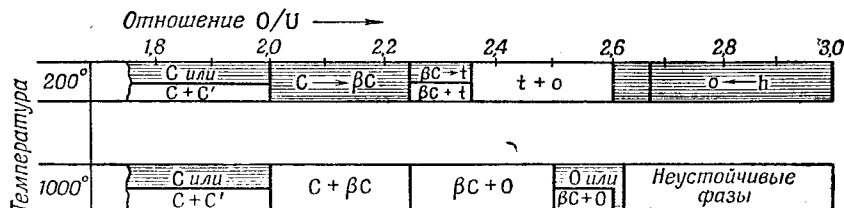
она распадается на $\beta\text{-UO}_2$ и U_3O_8 . За верхней границей состава тетрагональной фазы существует двухфазная область, простирающаяся приблизительно до U_3O_8 . Нижняя граница так называемой области U_3O_8 тензиметрическими методами определена около $\text{UO}_{2,6}$ и кристаллографическими — около $\text{UO}_{2,70}$. Фаза U_3O_8 обычно считается ромбической (см., однако, [50]) и простирается до состава UO_3 , который служит ее верхним пределом. Окисление низших окислов на воздухе происходит только до U_3O_8 , если оно не проводится при высоких температурах и давлениях [51], или если не применяется особо активная форма окисла, полученная разложением оксалата уранила [52]. Рассматриваемые соотношения между фазами в системе уран — кислород иллюстрируются рис. 12.

Трехокись урана существует в аморфном виде и, по меньшей мере, в четырех кристаллических модификациях. В аморфном виде трехокись урана можно получить прокаливанием перекиси урана при $380\text{--}400^\circ$, разложением оксалата уранила на воздухе при $300\text{--}400^\circ$ или электролизом растворов уранила [53]. Кристаллические фазы I, II и III (это только условные обозначения) получены окислением U_3O_8 при температуре от 450 до 750° и давлении кислорода от 30 до 150 ат [51]. Фаза III — наиболее устойчивая форма этого соединения — может быть также полу-

чена разложением нитрата уранила при 400°. Фаза IV образуется [54] при окислении U_3O_8 атомарным кислородом или NO_2 при 250—350°.

Аморфная трехокись урана начинает разлагаться на воздухе при 400° [53]. Между 520 и 600° образуется окисел состава $UO_{3,90}$, выше 600° продолжается потеря кислорода до достижения состава U_3O_8 . Разложение фазы IV также начинается при 400°, но, если продолжать нагревание на воздухе в течение нескольких дней при 500°, кислород поглощается вновь и образуется фаза III трехокиси урана [55]. Фаза III устойчива на воздухе до 600°.

Исследованы [56] термисторы, изготовленные из окислов урана, и изучено влияние электродвижущей силы, температуры и давления на их



Р и с. 12. Фазы, существующие в системе уран — кислород при 200 и 1000°.

C' — UO , структура типа NaCl; C — UO_2 , структура типа флюорита; βC — $\beta-UO_2(UO_{2.23})$; t — тетрагональная фаза; o — ромбическая фаза; h — гексагональная фаза; C → βC — область твердого раствора; t+o — двухфазная область.

сопротивление. Диэлектрические свойства UO_2 , U_3O_8 и UO_3 изучали посредством абсорбционных измерений [57] в области частот от 1 до 16 кгц между —160 и +20°. У трехокиси абсорбция отсутствует. Двуокись обнаруживает сильную абсорбцию, которая уменьшается при понижении температуры; U_3O_8 обладает аномальной абсорбцией, проходящей через максимум.

Некоторые химические реакции окислов урана приведены в табл. 23.

Таблица 23

Реакции окислов урана

Реагент	Температура, °C	Продукт реакции		
		с UO_2	с U_3O_8	с UO_3
H_2	600	Не взаимодействует	UO_2 или $\beta-UO_2$	UO_2
CO	350	» »	Не взаимодействует	UO_2
	750	» »	UO_2	UO_2
$HF_{газ}$	550	UF_4	$UO_2F_2 + UF_4$	UO_2F_2
$HCl_{газ}$	400	Не взаимодействует		Не взаимодействует
CCl_4	400	UCl_4	$UCl_4 + UCl_5$	$UCl_4 + UCl_5$
Cl_2	900	UO_2Cl_2	UO_2Cl_2	
S_2Cl_2	450	UCl_4	UCl_4	UCl_4
HBr	800	Не взаимодействует	UO_2Br_2	UO_2Br_2

Сродство к воде увеличивается от UO_2 к UO_3 . Гидраты UO_2 и U_3O_8 известны, но не были подробно исследованы. Хорошо известны моно- и

дигидрат $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изобара оводнения свидетельствует также о существовании полугидрата и, возможно, полуторного гидрата UO_3 [58]. Изобара системы $\text{UO}_3\text{—H}_2\text{O}$ для давления водяных паров 15 мм приведена на рис. 13.

Уран образует также перекись, которая может быть осаждена добавлением перекиси водорода к раствору соли уранила в разбавленной кислоте [59]. Перекись была получена только в гидратированной форме

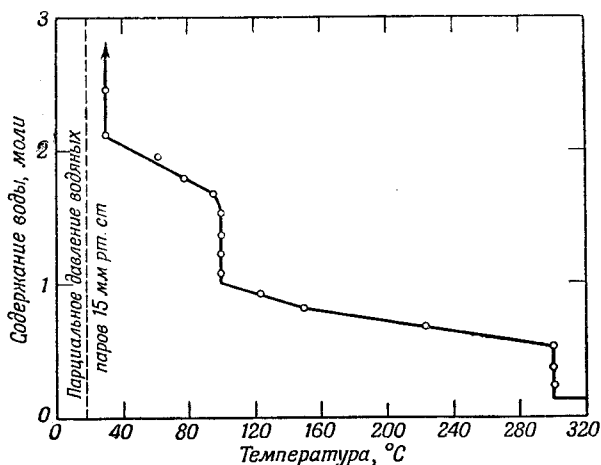


Рис. 13. Термическое разложение $\text{UO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при парциальном давлении водяных паров, равном 15 мм рт. ст. [58].

$\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Попытки [60] дегидратировать перекись приводят к одновременной потере воды и кислорода с образованием безводных окислов, у которых отношение кислорода к урану составляет 3,2—3,5. Последнее обстоятельство заставляет предполагать существование окисла урана состава U_2O_7 . Тридо [61] делает вывод, что осадок, полученный при действии перекиси водорода на нитрат уранила, содержит одну перуранатную группу на каждые два уранила и состав полученного соединения должен выражаться формулой $(\text{UO}_2)_2\text{UO}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Тройные окислы. Перечень исследованных систем, содержащих окислы металлов и UO_2 или U_3O_8 с указанием некоторых свойств приведен в табл. 24.

Интересно отметить, что в каждой из четырех изученных систем, составленных редкими землями и U_3O_8 , верхний предел отношения кислорода к металлу в окисле, сохраняющем структуру типа флюорита, весьма близок к 2,4, если предположить, что при прокаливании образцов кислород совсем не выделяется. Это значение несколько выше верхнего предела для системы уран—кислород ($\text{UO}_2,2\text{f}$).

Наиболее хорошо изученные тройные окислы — уранаты образуются благодаря амфотерной природе урана в шестивалентном состоянии. Существуют уранаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также многих других металлов, включая цинк, кадмий, таллий и свинец. Чаше всего встречаются моно- и диуранаты состава $\text{M}_2^{\text{I}}\text{UO}_4$ и $\text{M}_2^{\text{I}}\text{U}_2\text{O}_7$, хотя были описаны [69] и полиуранаты, содержащие до семи атомов урана на молекулу. Уранаты можно получить следующими методами: 1) сплавлением U_3O_8 или UO_3 с хлоридами металлов (для облегчения окисления урана могут быть добавлены хлораты); 2) осаждением растворимыми

Таблица 24

Тройные системы из окислов, включающие UO_2 и U_3O_8

Система	Наблюдения	Литература
$\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$	Непрерывный ряд твердых растворов; удельное сопротивление увеличивается при добавлении ThO_2 и UO_2	31, 62
$\text{UO}_2 - \text{CeO}_2$	Непрерывный ряд твердых растворов; удельное сопротивление проходит через минимум при 40% CeO_2 ; урано-цериевая синь, не являющаяся соединением определенного состава, образуется в области концентраций от 17 до 82% (мол.) CeO_2 . .	62, 63
$\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Простая эвтектика; соединения или твердые растворы отсутствуют	64
$\text{UO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$	Значительная область твердых растворов в части диаграммы, прилегающей к 100% UO_2 ; небольшое количество неидентифицированных фаз	64
$\text{UO}_2 - \text{MgO}$	Простая эвтектика; соединения или твердые растворы отсутствуют	64
$\text{UO}_2 - \text{CaO}$	Эвтектика при 2080°; значительная область твердых растворов на стороне UO_2 ; ниже 1750° существуют два соединения: CaUO_3 и Ca_2UO_4	65
$\text{U}_3\text{O}_8 - \text{CeO}_2$	Фаза со структурой флюорита между 64 и 100% (мол.) CeO_2	66
$\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	Две фазы типа флюорита: I — от 42,7 до 100% (мол.) Pr_6O_{11} ; II — от 17,0 до 42,7% (мол.) Pr_6O_{11}	67
$\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Er}_2\text{O}_3$	Фаза типа флюорита между 36 и 75% (мол.) Er_2O_3	68
$\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Nd}_2\text{O}_3$	Гранецентрированная кубическая фаза между 30 и 70% Nd_2O_3	64
$\text{U}_3\text{O}_8 - \text{MgO}$	Область твердых растворов; несколько соединений	64

гидроокисями металлов из растворов солей уранила; 3) прокаливанием двойных солей уранила, например $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaUO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

В общем, присутствие окислов металлов в молекуле ураната стабилизирует шестивалентное состояние урана, причем степень этой стабилизации наибольшая для моноуранатов щелочных металлов (которые устойчивы на воздухе приблизительно до 1500°) и уменьшается с уменьшением основного характера металла и увеличением отношения урана к металлу в молекуле ураната. В отличие от систем уран — кислород присоединение и потеря кислорода уранатами обратимы для некоторых [70], а возможно, и для всех случаев. Уранаты нерастворимы в воде, но легко растворимы в кислотах.

При подщелачивании растворов солей уранила, содержащих перекись водорода, осаждаются перуранаты. Были идентифицированы четыре группы перуранатов: $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{UO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_6\text{U}_2\text{O}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_4\text{UO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [71]. Их состав зависит от концентрации перекиси водорода и щелочи в растворе, из которого производилось осаждение перуранатов. Перуранаты щелочных металлов до некоторой степени растворимы в воде, однако при растворении происходит значительный их гидролиз. Они могут быть выделены из щелочного раствора добавлением спирта.

Перуранаты щелочноземельных металлов значительно менее растворимы. Изменения в спектрах поглощения растворов уранила при варьировании концентраций перекиси водорода и едкого натра объясняли [72] изменениями в относительных количествах образующихся Na_2UO_6 , Na_4UO_3 и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$. Эти соединения сравнительно неустойчивы и медленно теряют кислород даже при комнатной температуре как в растворе, так и в сухом состоянии.

Уран и азот. Нитриды. Известны три соединения урана с азотом: UN , U_2N_3 и U_3N_4 . На участке диаграммы состояния между чистым ураном и моонитридом твердые растворы в заметной мере не обнаруживаются; это же справедливо и для области $\text{UN}-\text{U}_2\text{N}_3$, но от полуторного нитрида

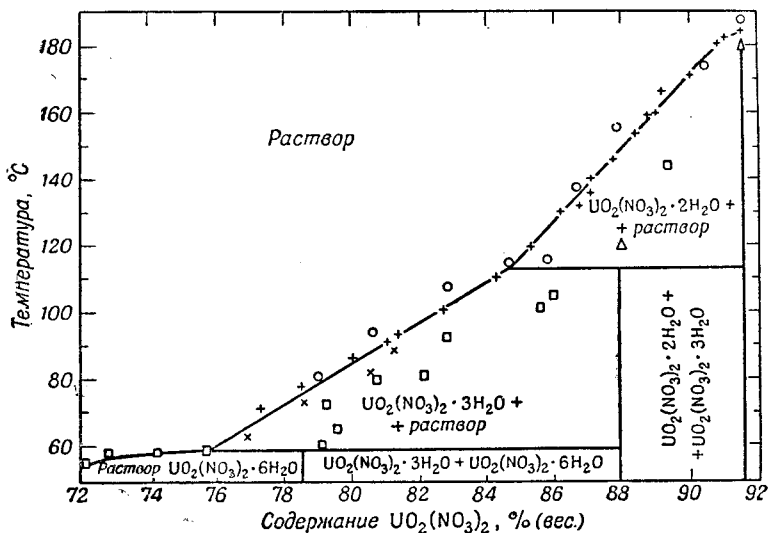


Рис. 14. Растворимость нитрата уранила в воде [76].

+ — Маршалл, Гил и Секой; ○ — Бенрат; □ — Гемпель; × — Лэйн; △ — Васильев.

до динитрида система гомогенна [46]. Моонитрид стабилен в вакууме до 1700° , U_2N_3 теряет азот в вакууме выше 800° , а динитрид может быть получен только при высоком давлении азота. Наилучшим методом получения чистых нитридов является взаимодействие гидрида урана с вычисленным количеством аммиака при 200° или с азотом при 350° (кислород следует тщательно удалять) [73]. Нитриды легко окисляются на воздухе, трудно растворимы в кислотах, инертны к водным растворам щелочей, но разлагаются расплавленными щелочами.

Нитраты. Нитрат уранила образует три хорошо известных гидрата, содержащих шесть, три и две молекулы воды. Сообщалось также о моногидрате [74, 75], но его существование не было подтверждено более поздними исследованиями. Гексагидрат получают кристаллизацией из воды или разбавленной азотной кислоты. Тригидрат получают обезвоживанием гексагидрата в вакуумном эксикаторе над 70%-ной серной кислотой, кристаллизацией из растворов в концентрированной азотной кислоте или нагреванием гексагидрата нитрата уранила до 65° . Дигидрат может быть получен обезвоживанием гексагидрата нитрата уранила над 80—97%-ной серной кислотой или кристаллизацией из дымящей азотной кислоты. Систему нитрат уранила—вода исследовали Маршалл, Гил и Секой [76] (см. рис. 14). При вычислении [77] теплот растворения

гидратов нитрата уранила были найдены значения 5,48,—1,16 и —5,37 ккал/моль соответственно для гекса- три- и дигидрата (мольное отношение растворенного вещества к растворителю равно 1:180).

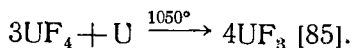
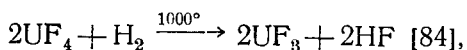
Многочисленные попытки получить безводный нитрат уранила до сих пор имели только относительный успех. При воздействии на UO_3 жидкой N_2O_4 [78] или на $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дымящей азотной кислоты и N_2O_5 [79] образуется соединение состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$. Нагревание этого соединения в вакууме до 160° приводит к удалению двуокси азота, после чего остается желтое твердое вещество эмпирического состава, точно соответствующего безводному нитрату уранила. Это вещество легко растворяется в воде, но лишь слабо растворимо в тщательно высушенном этиловом эфире. Продолжительное нагревание нитрата уранила до 160° вызывает дальнейшее выделение окислов азота и приводит к образованию вещества, лишь частично растворимого в воде, а в конечном счете — к образованию UO_3 . Дальнейшие исследования предполагаемого $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ продолжаются.

Гидраты азотнокислого уранила нерастворимы в сероуглероде, хлороформе или углеводородах, но весьма растворимы во многих органических растворителях (спиртах, эфирах, кетонах и т. д.) [80—82]. Некоторые химические вопросы, связанные с экстрагированием урана из водных растворов, рассматриваются кратко в разделе о химии растворов шестивалентного урана (стр. 140 и сл.).

Нитрат уранила образует комплексные соли типа $\text{MUO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с аммонием, калием, рубидием, цезием и таллием [83]. Эти соединения образуются, если составляющие их нитраты растворить в концентрированной азотной кислоте и полученному раствору предоставить возможность испаряться. Растворимость двойных щелочных нитратов в концентрированной азотной кислоте быстро уменьшается в ряду калий—аммоний—рубидий—цезий. Указанным способом не могут быть получены двойные нитраты уранила и лития, уранила и натрия, а также двухвалентных металлов. Комплексные соли состава $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ были получены для калия и аммония.

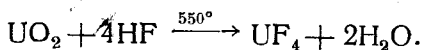
Уран и фтор. Получены шесть фторидов урана, из которых пять, UF_3 , UF_4 , U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 , обычно считаются нелетучими, шестой фторид, гексафторид урана, летуч.

Нелетучие фториды. Трифторид урана значительно труднее получить, чем соответствующие хлорид и бромид, и его синтез был осуществлен лишь в последнее время. Он был получен по реакциям



Следует соблюдать исключительные предосторожности, чтобы не допустить присутствия малейших следов влаги или кислорода.

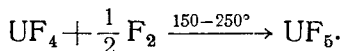
Тетрафторид урана может быть осажден из растворов четырехвалентного урана плавиковой кислотой. Гидратированный тетрафторид урана [86] можно обезвоживать нагреванием до 500° в токе фтористого водорода. Тетрафторид урана получают также действием газообразных фторирующих агентов на различные соединения урана при высокой температуре, например



Остальные три нелетучих фторида [87] могут быть получены при соответствующих условиях взаимодействием одних и тех же веществ: газо-

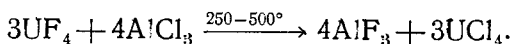
образного UF_6 и UF_4 . Условия получения и образующиеся продукты указаны в табл. 25.

Пентафторид урана можно также получить действием жидкого фтористого водорода на UCl_5 при комнатной температуре и по реакции



Трифторид урана разлагается на металл и тетрафторид при нагревании до 1050° . На воздухе трифторид урана окисляется до оксифторида, а при 900° до U_3O_8 . Трифторид урана нерастворим в воде, но медленно окисляется ею с переходом урана в четырехвалентное состояние. Он довольно инертен по отношению к кислотам, но образует соли уранила при нагревании с кислотами — окислителями.

Тетрафторид урана слегка растворим в воде при комнатной температуре (0,10 г/л при 25°) и гидролизуется лишь в небольшой степени даже при 100° . Однако при температуре между 200 и 500° водяные пары легко взаимодействуют с тетрафторидом урана [88]. При нагревании тетрафторида урана на воздухе получается U_3O_8 ; при недостатке воздуха образуется фторид уранила. Сухой кислород взаимодействует при 800° с тетрафторидом урана, образуя фторид уранила и гексафторид урана. При действии кислот — окислителей на тетрафторид урана образуются растворы уранила. Взаимодействие с хлористым алюминием протекает по реакции



Тетрафторид урана с фторидами других металлов образует ряд двойных солей (MUF_5 , M_2UF_6 , M_3UF_7 и т. д.).

Пентафторид и промежуточные фториды урана при нагревании распадаются на тетрафторид и гексафторид, а при действии воды гидролизуются с образованием фторида уранила и тетрафторида урана.

Гексафторид урана. Разработано много методов получения гексафторида урана, но все они, за исключением одного, прямо или косвенно включают использование элементарного фтора. В дополнение к различным реакциям фторирования, указанным на рис. 15, для получения UF_6 из UF_4 можно использовать действие таких сильных фторирующих агентов, как фториды кобальта и серебра. Проведенные в последнее время [89, 90] исследования соединений фтора с другими галоидами, например BgF_3 и ClF_3 , показывают, что эти соединения легко реагируют с окислами урана даже при комнатных температурах, причем образуется гексафторид урана. К образованию гексафторида урана приводят следующие реакции:

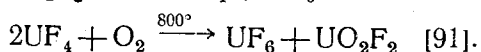
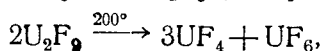
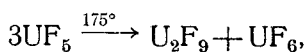


Таблица 25

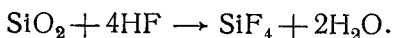
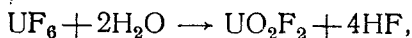
Условия получения UF_5 и промежуточных^а фторидов

Давление UF_6 , мм рт. ст.	Продукт, получающийся при указанной температуре		
	100°	200°	320°
17,7 120—140	β - UF_5	U_2F_9 α - UF_5	U_4F_{17} U_2F_9

^а Промежуточных по составу между UF_5 и UF_4 . — Прим. перев.

Последняя из указанных реакций является единственной, которая на любой стадии получения UF_6 не требует элементарного фтора.

Высокая реакционная способность UF_6 выдвигает проблему обращения с ним и его хранения. Стеклообразные приборы могут быть использованы лишь в тех случаях, когда исключено присутствие малейших следов влаги. Взаимодействие со стеклом обусловлено нижеследующими реакциями:



Таким образом, следы влаги могут разрушить большие количества UF_6 . Геттеры типа NaF или KF могут быть использованы для предотвращения указанных реакций благодаря взаимодействию [92] этих веществ с HF и H_2O . Стеклообразные части приборов для работы с UF_6 должны быть предварительно обработаны парами этого вещества. По возможности следует

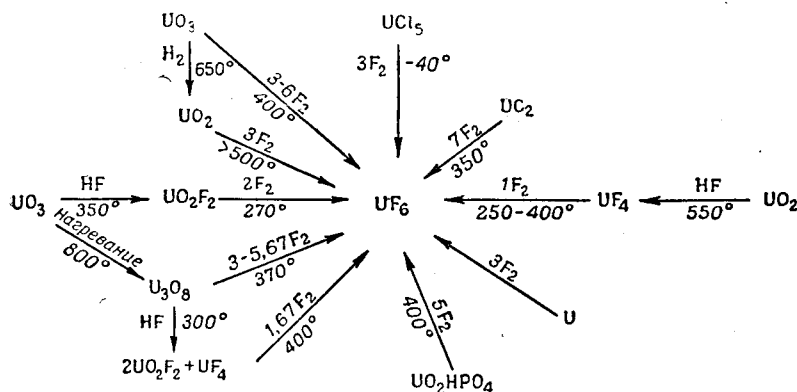


Рис. 15. Условия превращения различных соединений урана в UF_6 и необходимые для этого количества фтора в молях на моль UF_6 .

избегать употребления кранов и смазок. Удовлетворительными материалами для металлического оборудования являются медь, никель и алюминий.

Молекула гексафторида урана, как показывает позднейшая расшифровка инфракрасных спектров комбинационного рассеяния, имеет структуру [93] полностью симметричного октаэдра точечной группы O . Более ранние электронографические исследования Брауне и Пиннова [94] показали, что молекула UF_6 должна иметь искаженную октаэдрическую структуру. Бауер [95] недавно предложил для нее модель без центра симметрии. Наибольшая трудность для структуры, предложенной Бауером, заключается в том, что молекулы UF_6 должны были бы обладать небольшим дипольным моментом, в то время как в действительности они обнаруживают нулевой дипольный момент [96]. Бигеляйзен и другие [97] в результате изучения инфракрасных спектров комбинационного рассеяния предложили, однако, полностью симметричную модель молекулы UF_6 . Как указывалось, их вывод был впоследствии подтвержден.

Давление паров UF_6 может быть вычислено (в миллиметрах ртутного столба) по следующим уравнениям [98]:

для твердой фазы от 0 до 63°

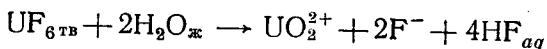
$$\lg p = -3,77962 \lg T - \frac{3123,479}{T} + 21,87103,$$

для жидкой фазы от 63 до 85°

$$\lg p = -3,72662 \lg T - \frac{2065,679}{T} + 18,60033.$$

Вычисленная температура тройной точки [99] UF_6 равна 64°, критическая температура 245° и критическое давление 36 000 мм рт. ст. [100].

Теплота гидролиза по реакции



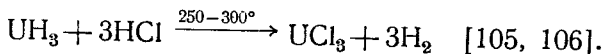
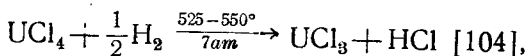
была определена калориметрически [101]

$$-\Delta H = 50,5 \pm 1,7 \text{ ккал/моль}.$$

Гексафторид урана не реагирует с кислородом, азотом или сухим воздухом. Его взаимодействие с водой рассмотрено выше. UF_6 в значительной мере растворим в жидких хлоре и бrome, но не взаимодействует с этими галоидами в газообразном состоянии. Восстановление UF_6 водородом, которое должно происходить по термохимическим соображениям, характеризуется, повидимому, необычно высокой теплотой активации. Доусон [102] сообщает о большой первоначальной скорости восстановления при 250°, которая довольно резко снижается до весьма малой. При 330° реакция более чем на 50% завершается за 30 мин. Хлористый водород взаимодействует с UF_6 при 200° с образованием промежуточных фторидов; при более высокой температуре продуктом реакции является UF_4 . Аммиак взаимодействует даже при температуре твердой углекислоты с образованием NH_4UF_5 . Гексафторид урана действует как фторирующий агент по отношению ко многим органическим растворителям, но его растворы в некоторых хлорированных веществах (например, CCl_4 , CHCl_3 и $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$) вполне устойчивы в течение нескольких недель, а растворы во фтороуглеродах исключительно стойки. Гексафторид урана при температуре 25—100° образует комплексные соли со фторидом серебра и фторидами щелочных металлов (за исключением лития) [103], например соли состава $3\text{AgF} \cdot \text{UF}_6$, $3\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$, $3\text{KF} \cdot 2\text{UF}_6$ и $2\text{RbF} \cdot \text{UF}_6$. Фториды кальция, бария, цинка, кадмия и висмута не взаимодействуют с ним в этих условиях. Комплексные соли гидролизуются водой, но заметного разложения их при нагревании до 100° не наблюдается.

Уран и хлор. Известны четыре бинарных соединения урана с хлором: UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 и UCl_6 .

Трихлорид урана может быть получен по реакциям

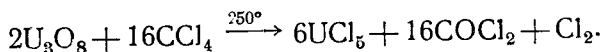
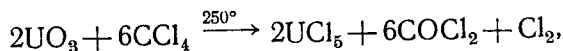


Растворение в воде трихлорида урана сопровождается сильным гидролизом. При 0° раствор довольно устойчив, но при комнатной температуре уран быстро окисляется до четырехвалентного состояния с выделением водорода. UCl_3 растворим в ледяной уксусной кислоте, но не растворяется в четыреххлористом углероде, ацетоне, пиридине, а также в других неполярных растворителях. При нагревании в вакууме он подвергается частичному разложению с образованием UCl_5 , UCl_4 и летучего остатка неизвестного состава. При окислении UCl_3 на воздухе образуется хлорид уранила и UCl_4 ; при действии хлора получается UCl_4 , при действии брома и иода — смешанные галогениды четырехвалентного урана.

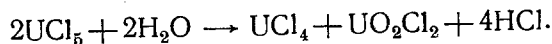
Тетрахлорид урана можно получить действием на двуокись урана таких сильных хлорирующих агентов, как CCl_4 , COCl_2 , SOCl_2 , S_2Cl_2 или PCl_5 . Он может быть также получен действием хлора на металлический уран или его гидрид, а также обработкой трехокиси урана гексахлорпропиленом (критический обзор методов получения UCl_4 см. [107]).

Тетрахлорид урана весьма гигроскопичен. Поглощение воды сопровождается гидролизом с образованием UOCl_2 . Тетрахлорид, как правило, растворим в сильно полярных растворителях и нерастворим в неполярных. Тетрахлорид урана окисляется на воздухе при 250° до U_3O_8 . Щелочные металлы восстанавливают тетрахлорид до металла. Координационно ненасыщенный тетрахлорид урана образует комплексные соединения с основаниями (по терминологии Льюиса): $\text{UCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$, Na_2UCl_6 , BaUCl_6 и др.

Пентахлорид урана [108—110] может быть получен действием газообразного хлора на тетрахлорид урана при $520\text{—}555^\circ$, а также жидкого CCl_4 на UO_3 или U_3O_8 при 250° в запаянной трубке [111]. Кипящий CCl_4 при атмосферном давлении легко образует оксихлориды, а полное хлорирование протекает весьма медленно. Взаимодействие происходит по уравнениям

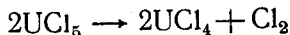


Жидкая вода разлагает UCl_5 немедленно:



Пентахлорид урана растворим в четыреххлористом углероде, сероуглероде, хлористом тиониле. Он взаимодействует с метиловым и этиловым эфирами, ацетоном, этилацетатом, формамидом, диоксаном и спиртами. Хлороформ реагирует более медленно. При взаимодействии с кислородом UCl_5 дает смесь оксигалогенидов, хлор превращает его в UCl_6 , фтор — в UF_6 .

Жидкий безводный фтористый водород превращает UCl_5 в UF_5 . Разложение пентахлорида по уравнению



начинается ниже 100° и протекает быстро при 250° . При этих температурах реакция необратима. В глубоком вакууме при температуре от 100 до 175° UCl_5 распадается на UCl_4 и UCl_6 .

Известны три метода получения UCl_6 : 1) диспропорционирование UCl_5 в глубоком вакууме, оптимальная температура $120\text{—}150^\circ$ [112], 2) взаимодействие UCl_4 или UCl_5 с хлором при 350° [113] и 3) взаимодействие низшего хлорида или UO_3 со смесью Cl_2 и CCl_4 в жидкой фазе. Продукт, полученный вторым и третьим методами, требует дальнейшей очистки путем фракционирования. Чистый безводный UCl_6 может быть возогнан в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. при температуре $75\text{—}100^\circ$.

Гексахлорид урана исключительно неустойчив в присутствии влаги и бурно реагирует с водой, образуя хлорид уранила. Гексахлорид растворим в CCl_4 и CHCl_3 , слабо растворим в C_7F_{16} и нерастворим в бензоле. Безводный жидкий фтористый водород взаимодействует с UCl_6 при комнатной температуре, образуя UF_5 . Гексахлорид урана устойчив до $120\text{—}150^\circ$; его термическое разложение протекает сложным путем [114].

Хлорат и перхлорат четырехвалентного урана в твердом состоянии не получены. При нагревании раствора, получающегося растворением гидроокиси урана (IV) в хлорноватой или хлорной кислотах, образуются

соединения уранила. Перхлорат уранила можно получить действием хлорной кислоты на перекись урана или перхлората бария на сульфат уранила.

Уран и бром. С бромом и иодом уран образует только три- и тетрагалогениды. Этим иллюстрируется уменьшение устойчивости высших валентных состояний урана с увеличением порядкового номера соединяющихся с ним галоидов.

Трибромид урана может быть получен действием [115] бромистого водорода на гидрид урана при 300° или взаимодействием [116] стехиометрического количества паров брома непосредственно с металлом. Восстановление тетрабромида урана водородом при $550\text{--}700^\circ$ часто дает продукт, в котором отношение брома к урану, вероятно, из-за присутствия следов влаги и кислорода в реакционной системе меньше 3:1. Имеющиеся данные не позволяют судить о существовании или отсутствии галогенидов урана с отношением галоида к урану меньше 3:1.

Трибромид урана растворяется в воде с выделением водорода; одновременно уран окисляется до четырехвалентного состояния. UBr_3 почти нерастворим в неполярных растворителях, а в полярных растворим хуже, чем UBr_4 . Растворение обычно сопровождается интенсивным химическим взаимодействием. UBr_3 может быть восстановлен до металла кальцием. Трибромид, как правило, легче окисляется, чем трихлорид. Трибромид с аммиаком образует комплексные соединения типа $UBr_3 \cdot 6NH_3$.

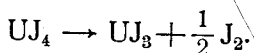
По большинству своих свойств тетрабромид урана напоминает UCl_4 , но термодинамически он несколько менее устойчив. Тетрабромид урана может быть получен действием брома на следующие соединения: на двуокись урана и углерод при температуре светлокрасного каления [117], металлический уран при 650° [118], гидрид урана [119], UBr_3 при 300° [120—123], UN при 600° [124], UC_2 при 800° [125, 126] и на US_2 при комнатной температуре [127]. Безводный UBr_4 не может быть получен из его водных растворов.

Тетрабромид растворяется в воде с образованием зеленого раствора, в котором он в значительной мере гидролизован. Неполярные органические или неорганические растворители не растворяют UBr_4 . Такие полярные растворители, как уксусная кислота и спирты, растворяют UBr_4 с выделением бромистого водорода. Растворители, обладающие окислительными свойствами, образуют бромид уранила; растворители, содержащие основные кислородные группы, образуют сольваты, из которых тетрабромид урана освобождается нелегко.

Кислород превращает UBr_4 в UO_2Br_2 , а хлор — в UCl_4 . Элементарный бром не взаимодействует с UBr_4 , и не было обнаружено никаких признаков образования высших бромидов. Водород восстанавливает UBr_4 до UBr_3 , кальций и магний восстанавливают тетрабромид до металла. UBr_4 , как и другие галогениды, образует комплексные соединения с аммиаком.

Гидратированный бромат уранила был получен при добавлении $Ba(BrO_3)_2$ к раствору сульфата уранила.

Уран и иод. Тетраиодид урана отличается от других галогенидов четырехвалентного урана своей термической нестойкостью. При сравнительно низких температурах он разлагается до трииодида по уравнению



Наилучшим методом получения иодидов урана является прямое соединение элементов. Если пары иода при давлении 0,5 мм рт. ст. пропускать над металлическим ураном, нагретым до 525° , и собирать продукт при

400°, то получается трииодид урана; тетраиодид же образуется при пропускании над металлическим ураном паров иода при той же температуре, но при давлении от 100 до 200 мм рт. ст. (температура в сборнике 300°) [128]. Трииодид урана был также получен взаимодействием гидрида урана с иодистым метилом при 275—300° [129].

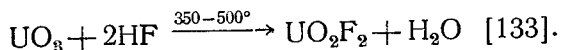
Иодиды урана весьма гигроскопичны и легко растворяются в воде с образованием растворов, в которых они сильно гидролизованы. Тетраиодид может быть восстановлен до UJ_3 водородом при средних температурах. Трииодид восстанавливается до металла электролизом его раствора в расплавленном SrJ_2 . Кислород взаимодействует с иодидами урана, образуя U_3O_8 при высоких температурах и UO_2J_2 — при комнатной температуре.

Основной, нормальный и кислый иодаты четырехвалентного урана получены действием иодноватой кислоты в соответственно увеличивающихся концентрациях на раствор сульфата урана (IV).

Иодат уранила может быть осажден в виде дигидрата или моногидрата, причем последний при комнатной температуре является более устойчивой формой. Для получения иодата уранила к раствору уранила добавляют иодноватую кислоту или иодат щелочного металла.

Смешанные галогениды урана. Методы получения смешанных галогенидов [130, 131] не могут основываться на замене атома одного галогенида атомом другого, поскольку такие реакции не удастся провести. Существуют два метода получения смешанных галогенидов четырехвалентного урана: обработка тригалогенида урана галоидом с более высоким порядковым номером и взаимодействие двух различных тетрагалогенидов при высоких температурах. Смешанные тригалогениды могут быть получены термическим разложением смешанных тетрагалогенидов, восстановлением их водородом, а также сплавлением двух тригалогенидов. Этими методами было получено значительное количество смешанных галогенидов.

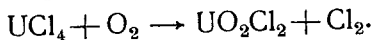
Оксигалогениды урана. Фторид уранила может быть получен действием плавиковой кислоты на ацетат уранила [132] или по реакции



Он разлагается при нагревании на воздухе выше 300° с образованием U_3O_8 , UF_4 и, возможно, UF_6 . Фторид уранила восстанавливается водородом при 600° до UO_2 . Фтор превращает UO_2F_2 в UF_6 . Со фторидами металлов UO_2F_2 образует обширный ряд двойных солей.

Оксифторид четырехвалентного урана не получен до настоящего времени.

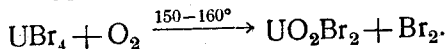
Безводный хлорид уранила можно получить только в результате высокотемпературных реакций в парообразной фазе. Наилучшим методом является взаимодействие [134] по уравнению



В других методах используют действие хлора на UO_2 при 500° и хлористого водорода на UO_3 [135]. Хлорид уранила весьма гигроскопичен и на воздухе быстро образует вязкие растворы. При прокаливании на воздухе он превращается в U_3O_8 .

Оксихлорид четырехвалентного урана $UOCl_2$ может быть получен растворением UO_2 в избытке расплавленного UCl_4 при 600° [136]. Он взаимодействует с CCl_4 при 170°, образуя UCl_4 . Со фтористым водородом при комнатной температуре он дает UF_4 .

Безводный бромид уранила может быть получен по реакции [137, 138]



Гидратированный бромид уранила образуется при растворении UO_3 в водном растворе бромистоводородной кислоты [139]. Он не может быть дегидратирован без разложения. Бромид уранила термически неустоек и медленно выделяет бром даже при комнатной температуре.

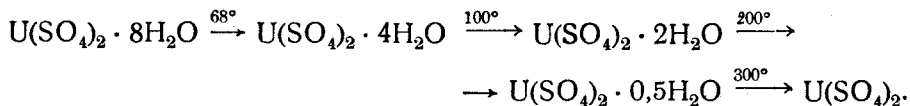
Уран и сера. Сульфиды и окисульфиды. Получены три сульфида [140] урана: US , U_2S_3 и US_2 . Они образуются при действии (температура $400\text{--}500^\circ$) стехиометрического количества сероводорода на порошкообразный уран, полученный разложением гидрида урана.

Сульфиды весьма медленно растворяются в разбавленных кислотах. Полуторный сульфид часто бывает пирофорен и может быть превращен в US нагреванием до 1800° в вакууме, тогда как дисульфид начинает выделять серу при пониженных давлениях при 1200° . При 300° US взаимодействует с бромом, образуя UBr_4 .

Были установлены два окисульфида урана. Окисульфид урана UOS получается нагреванием UO_2 или U_3O_8 с углем в токе сероводорода [141]. При добавлении сульфида аммония к раствору уранила образуется бурый осадок загрязненного примесями сульфида уранила [142] UO_2S , который сравнительно неустоек. Соединение, полученное прокаливанием роданида калия, U_3O_8 и серы, Мильбауэр [143] считал сульфидом уранила, но оно, повидимому, является UOS , если судить по его кристаллической структуре и способности к окислению.

Сульфаты и сульфиты. Сульфат трехвалентного урана, как утверждают [144], может быть получен, если к электролитически восстановленному кислому раствору U^{4+} добавить концентрированную серную кислоту. Темнобурый $\text{UH}(\text{SO}_4)_2$ весьма неустоек в воде и разлагается с выделением водорода, причем выпадает в осадок основной сульфат четырехвалентного урана.

Сульфат урана (IV) при выделении из водных растворов образует два гидрата, содержащие четыре и восемь молекул воды; существование безводной соли определенно не установлено. Мейер и Наход [145] сообщают, что октогидрат выделяется из слабокислого раствора при температуре от 0 до 75° , тогда как тетрагидрат образуется в сильнокислых растворах при тех же температурах. Эти исследователи приводят нижеследующие пределы устойчивости при нагревании октогидрата:



Сульфат урана (IV) гидролизуеться в воде с образованием весьма слабо растворимого основного сульфата $\text{UOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Моногидрат и тригидрат являются устойчивыми гидратами сульфата уранила. При определенных условиях может образоваться метастабильный дигидрат. Секой [146] изучил политерму растворимости для системы сульфат уранила — вода до 400° (рис. 16).

Сульфиты четырехвалентного урана известны только в форме комплексных солей, образованных с сульфитами щелочных металлов. Существует также основной сульфит $\text{UOSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который получается при добавлении гипосульфита натрия к раствору четырехвалентного урана. Сульфит уранила выделен в виде тетрагидрата при барботировании SO_2 через раствор уранила. Описаны [147—149] комплексные сульфиты уранила и аммония, натрия или калия, но относительно методов их получения и формул имеются большие разногласия.

Уран и селен. Селениты и селенаты урана (IV) и уранила получают, как правило, при помощи методов, подобных тем, которые

применялись для соответствующих соединений серы. Как сообщают [150], селенат уранила существует только в разбавленных растворах. В концентрированных растворах образуется ряд гетерополикислот, производных гипотетической кислоты H_6UO_6 , в которой O^{2-} последовательно замещаются на SeO^{2-} , причем в комплексном анионе наряду с ураном присутствует и селен, например $H_6[UO_4(SeO_4)_2]$.

Уран и бор. Б о р и д ы. UB_2 и UB_4 получены [151] нагреванием до $1550-1750^\circ$ элементов, взятых в надлежащих соотношениях. Бориды

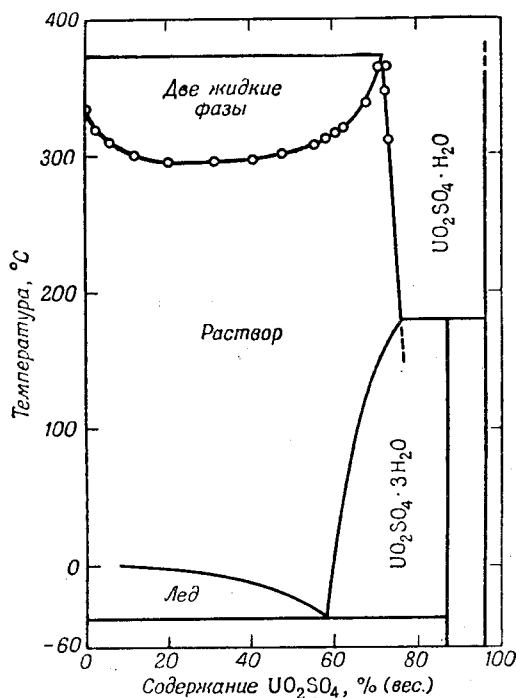


Рис. 16. Диаграмма состояния системы сульфат уранила — вода.

UB_4 и UB_{12} получают при 1000° электролизом расплава U_3O_8 и борной кислоты с флюсом из окислов или фторидов щелочноземельных металлов [152, 153]. Диборид и тетраборид растворимы в азотной и плавиковой кислотах; UB_{12} неактивен по отношению к горячим концентрированным соляной и плавиковой кислотам, но медленно растворяется в горячей концентрированной серной кислоте. Берто и Блюм [154] изучали UB_4 и UB_{12} рентгенографически.

Попытки получить борат U(IV) добавлением раствора буры к UCl_4 привели к осаждению гидроокиси четырехвалентного урана. Борат уранила получен только в загрязненном виде сплавлением ниобата урана с борной кислотой [155].

Боргидриды четырехвалентного урана [156]. Боргидриды являются сравнительно новым классом соединений, содержащих ради-

кал BH_4^- . Боргидрид урана легко получается по уравнению



Получены два алкилпроизводных боргидрида урана действием триметилбора на $U(BH_4)_4$ при температуре $50-70^\circ$. Эти соединения являются наиболее летучими из известных соединений четырехвалентного урана; сам $U(BH_4)_4$ при 64° имеет давление паров, равное 5 мм. рт. ст. Боргидриды урана сравнительно нестойки; они медленно разлагаются в вакууме при 70° . Боргидрид урана $[U(BH_4)_4]$ быстро разлагается водой, но лишь медленно взаимодействует с сухим воздухом.

Уран и углерод. К а р б и д ы. Идентифицированы [46, 158—160] три карбида урана: UC , U_2C_3 и UC_2 . Монокарбид может быть получен действием графита на уран при 2100° или на U_3O_8 при 1800° , а лучше действием метана на порошок металлического урана при $625-900^\circ$. Дикарбид образуется при действии графита на металлический уран или U_3O_8 при 2400° . Высказывалось, однако, мнение, что соединение, образующееся при реакции с графитом, не соответствует формуле UC_2 и максимальное

содержание углерода в нем достигает 8,7% (вес.) вместо теоретических 9,1%. Полуторный карбид может быть получен нагреванием урана и графита в надлежащей пропорции при 2000° с последующим встряхиванием массы при 1250—1700°. Он устойчив ниже 1800°, но, повидимому, не образуется при охлаждении, если только кристаллизацию не вызвать каким-либо внешним воздействием.

Дикарбид урана взаимодействует с азотом при 1100°, с фтором — при слабом нагревании, с хлором — при 600°, с бромом — при 400° и с иодом — при 500°. С водой он медленно реагирует при комнатной температуре, образуя смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов. Гидролиз дикарида протекает легче в кислых и щелочных растворах.

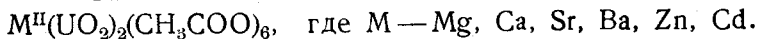
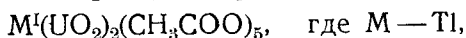
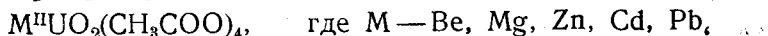
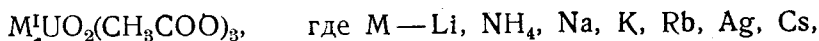
Карбонаты. Карбонат четырехвалентного урана известен только в виде природной двойной соли [161] — либигита $\text{CaU}(\text{CO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. До 1949 г. карбонат уранила не был выделен в виде чистого соединения [162]. Он был получен действием уголекислоты под давлением на UO_3 , на $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ или на $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Комплексные карбонаты типа $\text{M}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, где М — означает Na, K или NH_4 , известны уже давно. Было также доказано [163] существование в растворе комплекса $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$. Гедвал [164] получил трикарбонатный комплекс с барием и серебром. Он сообщил об образовании осадков многими другими металлами при взаимодействии их ионов с раствором $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$; однако ему не удалось получить чистых соединений. Недавно были получены [165] два комплексных соединения $\text{Na}_6[\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5]$ и $\text{Na}_6[(\text{UO}_3)_3(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5]$ действием Na_2CO_3 или NaHCO_3 на UO_3 .

Формиаты. Формиат четырехвалентного урана получен [166] в аппарате с обратным холодильником нагреванием UCl_4 с муравьиной кислотой до полного выделения хлористого водорода. Образующееся при этом соединение представляет основную соль $\text{U}(\text{OH})_2(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

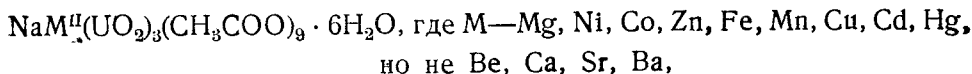
Формиат уранила получается в виде моногидрата действием муравьиной кислоты на гидратированную трехокись урана. Основной формиат уранила получается при кипячении водного раствора нейтральной соли. Двойные соли формиата уранила не получены.

Ацетаты. Розенгейм и Кельми [166] получили ацетат четырехвалентного урана тем же методом, что и формиат.

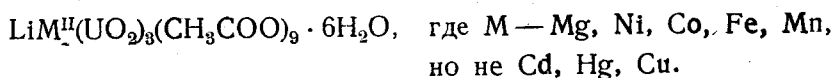
Ацетат уранила обычно получается в виде дигидрата растворением трехокиси урана в уксусной кислоте. Кислую соль можно выделить из концентрированного уксуснокислого раствора. Идентифицированы также две основные соли. Получено большое число двойных солей следующих типов:



Получены также тройные ацетаты натрия:



и тройные ацетаты лития:



Некоторые из них применяются в аналитической химии для осаждения урана.

Оксалаты. Оксалат четырехвалентного урана осаждается в виде гексагидрата при добавлении щавелевой кислоты к раствору $U(IV)$. Кислая соль состава $2U(C_2O_4) \cdot H_2C_2O_4 \cdot 8H_2O$ образуется в избытке щавелевой кислоты. Она может быть превращена в нейтральную соль обработкой водой или разбавленными кислотами. Описано [167] большое число комплексных оксалатов, содержащих ион $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$. Комплексные оксалаты с таким анионом получены для K, NH_4 , Na, Ba, Sr и Ca.

Тригидрат оксалата уранила получается при добавлении щавелевой кислоты к раствору нитрата уранила. Имеются данные [168] по зависимости растворимости оксалата уранила от концентрации азотной кислоты. Найдено, что тригидрат находится в равновесии с азотнокислым раствором, содержащим до 33% азотной кислоты. При более высокой концентрации кислоты в равновесии с раствором существует безводный оксалат уранила. С оксалатами щелочных металлов оксалат уранила образует комплексные соединения, состав которых выражается формулами $M_2UO_2(C_2O_4)_2$, $M_4UO_2(C_2O_4)_3$, $M_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5$ и $M_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3$.

Как ионы четырехвалентного урана, так и ионы уранила образуют соли с большим числом органических кислот, и многие из этих солей дают комплексные соединения со щелочными металлами.

Цианиды. Цианид четырехвалентного урана не был выделен ни оплавлением, ни осаждением из раствора. Образование цианида уранила не было доказано, однако двойная соль $K_2UO_2(CN)_4$, как сообщают, выпадает из раствора нитрата уранила при добавлении большого избытка цианида калия.

Цианаты. Описаны [169] двойные цианаты уранила и калия трех типов, в которых отношения K к UO_2 равно 1:2, 1:1 и 2:1. При добавлении $K_2UO_2(CNO)_4$ к спиртовому раствору нитрата уранила осаждается $UO_2(CNO)_2$.

Уран и кремний. Система уран — кремний была исследована в Масачусетском технологическом институте термическим, микроскопическим и рентгенографическим методами и оказалась исключительно сложной [170—172]. Последующее ее исследование Захариазеном [173] привело к установлению следующих соединений: U_3Si , U_3Si_2 , USi , $\alpha-USi_2$, $\beta-USi_2$ и USi_3 .

Уран и фосфор. Описаны два фосфида урана: монофосфид, который был установлен рентгенографическим методом [174], и U_3P_4 , полученный действием фосфина на Na_2UCl_6 [175]. Методы получения солей, образованных U^{4+} и UO_2^{2+} с анионами, содержащими фосфор и кислород, приведены в табл. 26.

Из водных растворов осаждаются, как правило, гидратированные соли, а в некоторых случаях образуются кислые соли. Фосфаты и фосфиты урана нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Соединения уранила образуют комплексные соли с фосфатами щелочных металлов.

Уран и мышьяк. Арсенид и антимонид урана получены [186] действием арсина и стибина на Na_2UCl_6 . Система уран — мышьяк изучена также рентгенографическим методом. При этом были идентифицированы [174] два соединения: UAs и U_2As .

Ортоарсенаты U^{4+} и UO_2^{2+} , а также пироарсенат уранила можно получить теми же методами, которые приведены для соответствующих фосфатов. Получены двойные соли типа $MUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$, где M — калий или аммоний, но подобную натриевую соль выделить не удалось.

Уран и хром. Хромат уранила образуется при растворении трехоксида урана в водном растворе хромовой кислоты. Могут быть получены

Таблица 26

Получение соединений урана с фосфором

Формула	Метод получения	Литература
Гипофосфиты:		
$U(H_2PO_2)_4$	Осаждение при действии H_3PO_2 на раствор $U(SO_4)_2$	176
$UO_2(H_2PO_2)_2$	Осаждение при действии NaH_2PO_2 на раствор UO_2^{2+}	177
Фосфиты:		
$U(HPO_3)_2$	Осаждение при действии Na_2HPO_3 на раствор $U(SO_4)_2$	176
UO_2HPO_3	Осаждение при действии Na_2HPO_3 на раствор UO_2^{2+}	178
Метафосфаты:		
$U(PO_3)_4$	Пропускание HPO_3 (в токе CO_2) над UO_2 при красном калении	179
$UO_2(PO_3)_2$	Выпаривание досуха азотнокислого раствора $UO_2(H_2PO_2)_2$ и прокаливание	180
Ортофосфаты:		
$U_3(PO_4)_4$	Осаждение при действии Na_3PO_4 на раствор UCl_4	181
$U(HPO_4)_2$	Осаждение при действии Na_2HPO_4 на раствор UCl_4	182
$(UO_2)_3(PO_4)_2$	Прибавление раствора UO_2^{2+} к H_3PO_4	183
UO_2HPO_4	Разбавление раствора $(UO_2)_3(PO_4)_2$	183
Пирофосфаты:		
UP_2O_7	Прокаливание $U(HPO_4)_2$	181
$(UO_2)_2P_2O_7$	Прибавление раствора $Na_4P_2O_7$ к раствору UO_2^{2+}	184, 185

двойные соли типа $M_2(UO_2)_2(CrO_4)_3 \cdot xH_2O$, где М — калий, натрий или аммоний, растворением вместо трехоксида урана надлежащего количества ураната.

Уран и ванадий. При смешивании зольей V_2O_5 и UO_3 в соотношении 2:1 или большем появляется красное окрашивание, которое было описано [187] образованию комплекса $UO_3 \cdot 2V_2O_5$.

Осаждение ванадата уранила и аммония $NH_4UO_2VO_4 \cdot 1,5H_2O$ было предложено в качестве аналитического метода определения ванадия [188]. Калиевая соль подобного типа в природе встречается в виде карнотита [189], тогда как кальциевая соль $Ca(UO_2VO_4)_2 \cdot 2H_2O$ представляет минерал тюмунит.

ИОНЫ УРАНА В РАСТВОРЕ

Степени окисления. Для урана в растворе известны четыре степени окисления, три из которых (валентности 3, 4 и 6) установлены уже давно; кроме того, в настоящее время найдено, что в растворе уран может существовать и в пятивалентном состоянии, правда, не в виде простого иона U^{5+} . Исследованиями, проведенными в последнее время, установлено существование иона UO_2^{+} *, устойчивого в течение заметного промежутка

* Далее его будем называть ионом уранонила (см. предисловие). — Прим. ред.

времени, хотя и при низких концентрациях. Химия урана как в водных, так и в неводных растворах в последние годы привлекала внимание многочисленных исследователей. Это обусловило значительный прогресс в изучении сложных равновесий как гидролиза, так и комплексообразования, наличие которых было установлено в растворах. В настоящем обзоре приводится только часть полученных результатов.

Трехвалентный уран. Водные растворы трехвалентного урана могут быть легко получены растворением тригалогенидов, например UCl_3 или UBr_3 , и электролитическим восстановлением растворов четырех- или

Таблица 27

Значения pH 0,02M растворов ионов урана

Ион	pH
U^{3+}	2,4
U^{4+}	1,3
UO_2^{2+}	2,9

шестивалентного урана. Водные растворы трехвалентного урана имеют интенсивную красную окраску, неустойчивы и весьма легко подвергаются окислению до четырехвалентного состояния даже в отсутствие кислорода. При их стоянии выделяется водород, хотя очень кислые растворы, повидимому, несколько более устойчивы [190].

Быстрое окисление иона U^{3+} затрудняет установление степени гидролиза его солей. Данные табл. 27 показывают, что соли трехвалентного

урана значительно менее гидролизваны, чем соли четырехвалентного, но, вероятно, несколько более, чем соли уранила. Степень гидролиза, таким образом, увеличивается с увеличением заряда или с уменьшением размера ионов.

Относительно возможного существования в водных растворах комплексных ионов трехвалентного урана известно мало, но, по общему мнению, в этом случае комплексообразования следует ожидать лишь в небольшой степени.

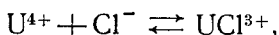
Четырехвалентный уран. Растворы четырехвалентного урана имеют характерный зеленый цвет. Эти растворы, хотя они и значительно более устойчивы, чем растворы U^{3+} , могут быть окислены газообразным кислородом. Поскольку растворы U^{4+} обладают заметно кислой реакцией, давно уже стало известно, что они должны быть гидролизваны. Исследованиями [191] было выяснено, как протекает гидролиз, и установлено существование в кислом растворе простого иона U^{4+} , не содержащего кислорода. Существование иона U^{4+} (вероятно, $\text{U}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ при n , равном 6 или 8) в кислом растворе было установлено измерениями величины pH, определяемой количеством кислоты, выделяющейся при растворении безводного UCl_4 . Константа гидролиза U^{4+} была определена спектрофотометрическим методом. Для гидролитического равновесия



константа K_n (выраженная через активности) оказалась равной $0,21 \pm 0,02$. Других возможных кислородсодержащих ионов, например UO_2^{2+} , не было обнаружено. Данные относительно обмена $\text{U}(\text{IV})$ — $\text{U}(\text{VI})$ Рона [192] истолковывает, исходя из предположения, что ионом четырехвалентного урана, принимающим участие в образовании активированного комплекса, является UOH^{3+} . Беттс и Лей [193], на основании данных об экстракции $\text{U}(\text{IV})$ в бензол при помощи тиофенкарбонилтрифторацетона, пришли к выводу, что $\text{U}(\text{IV})$ в хлорнокислых растворах существует главным образом в виде четырехзарядного положительного иона.

Изменения в спектрах поглощения растворов четырехвалентного урана приводят к заключению о существовании комплексов $\text{U}(\text{IV})$.

Однако количественное измерение этим методом констант комплексообразования невыполнимо из-за существующих до сих пор трудностей при оценке влияния на спектры $U(IV)$ чисто электростатического взаимодействия анионов. Качественно было установлено, что в растворах четырехвалентного урана сульфатные комплексы более прочны, чем хлоридные. Краус и Нельсон [191] считают, что поведение четырехвалентного урана в хлоридных растворах обусловлено равновесием



и оценивают степень комплексообразования в 2 М растворе Cl^- около 42%. Даже при такой высокой степени комплексообразования изменения в спектре поглощения едва ли могут быть заметны. По этой причине попытки установить степень комплексообразования в растворах четырехвалентного урана, содержащих оксалатные, сульфатные и ацетатные ионы, в большей части не дали определенных результатов. Исключения представляют оксалатные растворы, при титровании которых изменение окислительно-восстановительного потенциала указывает на существование комплексного иона, содержащего 2 моля оксалата на моль урана (IV).

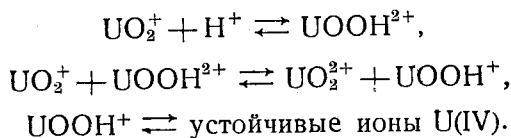
Об устойчивости некоторых других комплексных соединений четырехвалентного урана выводили заключение по степени противодействия комплексообразующих ионов осаждению оксалата урана (IV). Ионы хлора очень мало мешают полноте осаждения, но сульфатные ионы создают для него серьезные препятствия; ацетатные ионы по своему действию занимают промежуточное положение между хлорными и сульфатными ионами. Образование четырехвалентным ураном комплексов с анионами серной и уксусной кислот было продемонстрировано также Хилом [194], который показал, что восстановление U^{4+} в U^{3+} происходит в сульфатных растворах при более отрицательном потенциале ($-0,85$ в), чем в хлоридных ($-0,69$ в). По его приблизительной оценке, константа нестойкости комплекса при 0° равна 10^{-3} . Подобные наблюдения сделаны и для карбонатных и бикарбонатных комплексов U^{4+} . Ни в одном из этих случаев, однако, состава комплексов или их констант нестойкости установлено не было.

Пятивалентный уран. Герасименко [195] на первой стадии развития полярографии исследовал восстановление растворов уранила и первую из трех наблюдаемых им волн приписал образованию иона UO_2^{2+} . Поскольку другие исследователи не смогли воспроизвести его результаты, а его выводы были основаны на ранней, частично неправильной полярографической теории, предположение Герасименко было отвергнуто другими компетентными исследователями. Полярографические работы Хила [194], а также Гарриса и Кольтгоффа [196] подтвердили существование водного иона UO_2^{2+} .

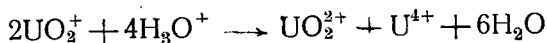
Миллимольные растворы UO_2^{2+} могут быть получены электролитическим восстановлением UO_2^{2+} в интервале pH от 2,5 до 3. Восстановление водородом, амальгамой цинка или четырехвалентным ураном приводит к образованию UO_2^{2+} , что происходит также и при растворении твердого UCl_5 в воде [197]. Оптимум устойчивости иона UO_2^{2+} наблюдается при pH от 2 до 4, и такие растворы могут сохраняться значительное время без заметного диспропорционирования.

Хил [194] предполагает, что ион UO_2^{2+} всегда присутствует в смешанных растворах $U(IV)$ — $U(VI)$ в концентрации, определяемой равновесием между образованием иона и его диспропорционированием. Концен-

трация $U(V)$ увеличивается при освещении раствора. Максимальная концентрация $U(V)$, полученная Хилом и Томасом [198], приблизительно равна $10^{-6} M$ в $0,5 M$ растворе серной кислоты. Разложение UO_2^+ является реакцией второго порядка по отношению к UO_2^+ и первого порядка по отношению к водородным ионам. Керн и Орлеман [199] изучали диспропорционирование $U(V)$ в растворах. Они сообщили, что наиболее вероятный механизм диспропорционирования в хлорнокислом растворе выражается уравнениями



Вторая из указанных реакций определяет скорость суммарной реакции. Дюк и Пинкертон [200], однако, считают, что реакция диспропорционирования включает, вероятно, передачу гидроксильных ионов. Нельсон и Краус [201] исследовали равновесие $U(IV) - U(V) - U(VI)$ в хлорнокислых и солянокислых растворах. Константа равновесия K^0 реакции



была найдена равной $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^6$.

Шестивалентный уран. Ион уранила. Существование иона уранила UO_2^{2+} установлено твердо. Диттрих [202] по понижению точки замораживания вычислил значение фактора Вант-Гоффа i . Зависимость i от концентрации в случае нитратных и хлоридных растворов типична для трейных электролитов; значение i приближается к 3 при бесконечном разведении. Измерение давления пара изопьестическим методом подтверждает вывод, что нитрат уранила ведет себя, как 1—2 электролит [203]. Результаты измерений чисел переноса, электропроводности [204] и кажущегося молярного объема [205] соответствуют этому выводу. Жолибуа [206] утверждает, что ион уранила UO_2^{2+} не существует, но только что приведенные данные и результаты изучения инфракрасных спектров [207] и спектров комбинационного рассеяния [208] убедительно опровергают это утверждение. Спектроскопические данные, повидимому, говорят в пользу изогнутой модели иона UO_2^{2+} , но другие данные, в особенности кристаллографические, свидетельствуют о его линейной структуре.

Поскольку энтропия иона уранила мала, Каултер, Питцер и Латимер [209] пришли к выводу, что он должен значительно прочнее связывать воду, чем большинство двузарядных катионов. Структуру иона в растворе поэтому можно выразить формулой $U(OH)_4^{2+}$. Крендол [210] на основе изучения обмена O^{18} сообщает, что присутствующий в растворе ион действительно является UO_2^{2+} . Более поздние работы [211], однако, вызывают некоторые сомнения в справедливости выводов Крендола.

Диссоциация солей уранила в растворах. Имеется много данных, свидетельствующих о неполной диссоциации некоторых солей уранила в водных растворах. Значение кажущегося молярного объема нитрата уранила указывает на его неполную диссоциацию в концентрированном растворе. График зависимости кажущегося молярного объема от квадратного корня из концентрации вместо обычного линейного вида имеет отчетливую кривизну. Прямойлинейная зависимость между кажущимся молярным объемом и квадратным корнем из

концентрации, обычно наблюдающаяся у полностью диссоциированных электролитов, впервые была отмечена Массоном [212] и подтверждена Скоттом [213]. Поскольку нельзя ожидать, чтобы кривизна упомянутого графика была вызвана гидролизом, следует признать, что она, вероятно, обусловлена неполной диссоциацией при высоких концентрациях нитрата уранила. Такой же вывод был сделан и из оптических наблюдений. Закон Беера соблюдается при концентрациях ниже 0,217 М, а выше этой концентрации наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости. Точка, от которой начинаются эти отклонения, почти совпадает с точкой, у которой начинается искривление графика кажущегося мольного объема нитрата уранила. Отклонения от закона Беера слишком велики, чтобы их можно было отнести за счет измерений pH [214], и их происхождение следует приписать ассоциации ионов в молекулу нитрата уранила. Спектрофотометрическое изучение растворов нитрата уранила и азотной кислоты, проведенное Капланом, Гильдебрандом и Эдером [215], привело к выводу, что в концентрированных азотнокислых растворах преимущественным видом частиц являются недиссоциированные молекулы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

О неполной диссоциации сульфата уранила свидетельствуют, по меньшей мере, два обстоятельства. Криоскопические данные показывают слишком быстрое уменьшение фактора i , чтобы его можно было отнести только за счет одного ионного взаимодействия, и потому оно должно быть приписано неполной диссоциации. К такому же заключению приводят данные по электропроводности. Хотя полная диссоциация сульфата уранила и не имеет места, тем не менее диссоциации подвергается значительная часть соли. Ацетат уранила, как показывают электропроводность и криоскопические данные, также неполностью диссоциирован и притом в еще большей степени, чем сульфат. На основании криоскопических измерений Джонсон и Краус [216] сообщают, что фторид уранила недиссоциирован и обладает значительной склонностью к ассоциации в димер.

Клотц в неопубликованном сообщении отмечает интересное соотношение между степенью диссоциации солей уранила и свойствами соответствующих анионов. Анионы наиболее сильно ассоциированных солей, т. е. сульфата и ацетата, обладают более выраженным основным характером, если судить по их способности соединяться с водородом.

Анионы наиболее полно диссоциированных солей, т. е. нитрата и хлорида, образуют сильно диссоциированные водородные кислоты. Связь между степенью диссоциации солей уранила и силой анионов, рассматриваемых как основания, показана в табл. 28. Как отмечает Клотц, эти рассуждения непосредственно вытекают из общих представлений о кислотах и основаниях, выдвинутых Льюисом. Можно ожидать, что анионы весьма слабых кислот вследствие их сильной склонности к гидролизу будут образовывать соли уранила несколько более диссоциированные, чем соли, образованные анионами относительно более сильных кислот. Хлорная кислота, как и

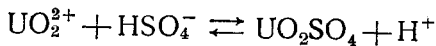
Таблица 28

Связь между степенью диссоциации солей уранила и силой анионов как оснований

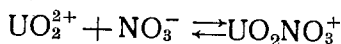
Соли уранила, расположенные в порядке увеличения их степени диссоциации	Константа кислотности аниона при 25°
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
UO_2SO_4	$1,01 \cdot 10^{-2}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	21
UO_2Cl_2	50
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$	100

следовало ожидать, не обнаруживает стремления к образованию комплексов, и перхлорат уранила, повидимому, в растворе полностью диссоциирован.

Беттс и Майкелс [217] определили степень ионной ассоциации в водных растворах сульфата и нитрата уранила. Стехиометрические константы ассоциации для равновесий

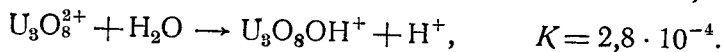
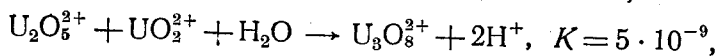
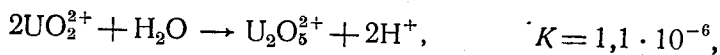


и



были определены спектрофотометрическим методом и оказались равными соответственно $5,0 \pm 0,34$ и $0,21 \pm 0,01$. Эти результаты были получены для 2,00 М растворов по ионам водорода. Для азотнокислых растворов с концентрацией выше 3 М результаты получаются аномальными; они указывают либо на образование небольших количеств $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, либо, что более вероятно, на изменение значения константы ассоциации с изменением ионной среды.

Гидролиз растворов уранила. К гидролитическим свойствам ионов уранила было привлечено внимание многих исследователей. Растворы солей уранила имеют явно кислую реакцию (см. табл. 27). В весьма разбавленных растворах обнаруживается чрезмерно большое увеличение электропроводности по сравнению с растворами других солей подобного валентного типа [202]; причина этого явления приписывается гидролизу, который сопровождается образованием весьма подвижных водородных ионов. Поэтому уже ранним исследователям было ясно, что происходит гидролиз UO_2^{2+} . Согласно Сэттону [218], криоскопические измерения убедительно доказывают, что гидролиз солей уранила приводит к образованию ионов $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ и $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$, а не $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Были также получены доказательства образования $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2^*$ и $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_3^-$ и, возможно, даже анионов с более высоким зарядом. Сэттон приводит нижеследующие значения констант гидролиза UO_2^{2+} :



Фошер [219], Арланд [220] и Арден [221] также сообщают об образовании многоядерных комплексов при гидролизе растворов уранила.

Комплексообразование в растворах уранила. Из предыдущего изложения ясно, что ионы уранила могут образовывать как комплексные катионы, так и анионы. Эти комплексы служили предметом многочисленных исследований, большинство из которых, однако, имело чисто качественный характер. Интересные сведения в этой области были получены изучением переноса электрическим током водных ионов уранила (табл. 29). Ясно, что образованный уранилом комплекс может участвовать в катионно-анионном равновесии, зависящем от концентрации и типа аниона.

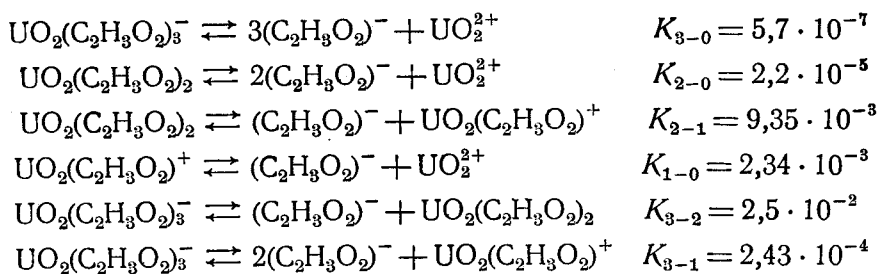
* В оригинале в этом месте опечатка: вместо $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ указано U_3O_8 . — Прим. перев.

Таблица 29

Перенос электрическим током в растворах уранила [202]

Соль уранила	Добавляемая соль	Уран переносится
Нитрат	Без добавки NaNO_3	К катоду »
Хлорид	Без добавки NaCl	» »
Сульфат	Без добавки Na_2SO_4	» »
Ацетат (разбавленный раствор)	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (разбавленный раствор)	»
Ацетат (концентрированный раствор)	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (концентрированный раствор)	К аноду
Пропионат	Пропионат натрия	»
Гликолат	Гликолат натрия	К катоду
Лактат	Лактат натрия	»
Салицилат	Салицилат натрия	»
Оксалат	Оксалат натрия	К аноду
Тартрат	Тартрат натрия	»
Цитрат	Цитрат натрия	»

Явления, происходящие в системе, образованной ацетатом уранила, были выяснены в результате недавних исследований. В этой системе могут существовать нейтральные комплексы, а также комплексные анионы и катионы. На основании данных по переносу ионов и полярографических данных [222] делают вывод о существовании в системе ацетата уранила нижеследующих равновесий:



Подобным образом были изучены важные в биологическом отношении комплексы, образуемые уранилом со следующими анионами: фосфатом, бикарбонатом, карбонатом, цитратом, а также с анионами пировиноградной, молочной и малеиновой кислот. В большей части строение этих комплексов еще не выяснено. Эти комплексы преимущественно являются анионами, но среди них могут, повидимому, быть и катионы, и нейтральные комплексы. Фельдман и Нейман [223] сообщают, что спектрофотометрическими методами показано существование в растворе цитрата уранила двух комплексов (отношения уранила к цитрату 1:1 и 2:1). Полярографическими методами показано, что комплекс с отношением 1:1 является димером [224].

Арланд [225] сообщает результаты исследования комплексов, образованных уранилом с анионами монохлоруксусной, роданистой, уксусной и серной кислот. Применяя потенциометрический метод и метод светопоглощения, он показал наличие в каждой системе трех одноядерных комплексов, содержащих по одной, две и три анионных группы. Он также вычислил их константы комплексообразования. Фоли и Андерсон [226] спектрофотометрическим изучением сульфосалициловокислого раствора уранила обнаружили в интервале pH от 2 до 10 только один комплекс с отношением аниона к уранилу равным 1:1.

Бринцингер и другие [227] предложили интересный метод определения числа анионов, связанных с металлическим катионом типа UO_2^{2+} . Детали метода ими описаны [227]. По этому методу скорость диффузии изучаемого комплекса сравнивается со скоростью диффузии иона, принятого за эталон. Эти данные служат для вычисления молекулярного веса диффундирующих частиц и таким образом приводят к установлению формулы комплекса. Некоторые результаты, полученные этим методом, приведены в табл. 30. Метод кажется приемлемым для определения максимального числа анионов, связанных с UO_2^{2+} , но не может быть использован для определения констант равновесия.

Таблица 30

Определение природы комплексов уранила методом диализа

Соединение	Экспериментально найденный молекулярный вес комплекса	Предложенная формула комплекса	Молекулярный вес, вычисленный по формуле
$\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3^a$	446	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3^-$	447
$\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}^a$	432	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3^-$	447
$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	430	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3^-$	447
Раствор малоната уранила ^b	483	$\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2^{2-}$	474
Раствор цианида уранила ^b	376	$\text{UO}_2(\text{CN})_4^{2-}$	374
Раствор оксалата уранила	444	$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	446

^a В 1,5 н. растворе $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_4$.

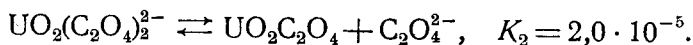
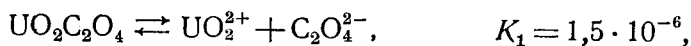
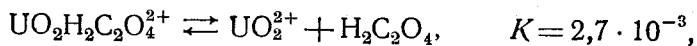
^b В 2 н. растворе NH_3 .

^в В 3 н. растворе KCN .

^г В 2 н. растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В литературе описаны многочисленные попытки определения констант ассоциации средствами спектрофотометрии. Однако большинство из сделанных при этом предположений страдает чрезмерными упрощениями, и поэтому здесь подробно не обсуждается. В противоположность этому, Хейдт [228] произвел весьма тщательное исследование оксалатных комплексов UO_2^{2+} путем измерения pH в растворах щавелевой кислоты и сульфата уранила с хингидронным электродом. Полученные данные истолковываются как указание на присутствие в растворе трех видов комплексов: $\text{UO}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. Пользуясь этими данными, также можно вывести значения констант равновесия для

реакций



Неводные растворы уранила. Хотя хорошая растворимость солей уранила в некоторых органических растворителях была известна более ста лет назад, исследования, проведенные в течение последних пяти лет, дали, повидимому, большую часть имеющихся сведений относительно происходящих при этом основных процессов. В ранних работах в качестве органического растворителя применялся главным образом диэтиловый эфир. При этом было обнаружено, например, что гексагидрат нитрата уранила растворяется в эфире с образованием двух слоев (водного и эфирного), что дигидрат не дает водного слоя, а безводная соль лишь слабо растворима. Из эфирного раствора были выделены соединения: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, два содержащих эфир комплекса, превращающихся в $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в процессе высушивания при комнатной температуре, и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Башле и Шейлан [80] получили данные, по которым построили кривые зависимости плотности растворов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в эфире от концентрации, давления пара от концентрации, а также концентрации насыщенных растворов от температуры. Кроме того, они выделили комплексные соединения состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (при температуре от 0 до 15°) и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (ниже 0°). Кацин и Гельман [229] вывели формулу, определяющую распределение нитрата уранила между водой и эфиром.

Детально исследовано использование нитратов других металлов в качестве высаливающих агентов для увеличения экстрагируемости урана. Норстром и Силлен [230] предложили для этой цели нитрат аммония. Глюкауф, Мак-Кэй и Матисон [231] изучили систему, содержащую нитрат натрия, и показали, что коэффициент активности нитрата уранила является функцией концентрации нитрата натрия. Фурмен, Мэнди и Моррисон [232], а также Скотт [233] изучили эффективность других нитратов (лития, кальция, магния, цинка, меди (II), алюминия, железа (III), церия (III) и тория) в качестве высаливающих агентов. Они установили, что нитраты, образующие определенные гидраты, являются лучшими высаливателями, чем те соли, которые гидратов не образуют. Частичное замещение воды, окружающей ионы уранила, является, повидимому, существенным фактором в процессе экстракции. При этом должны отсутствовать анионы фтористоводородной, серной и фосфорной кислот, мешающие экстракции. Экстракция азотной кислоты, которая в некоторой мере происходит и без добавки высаливателей, увеличивается при их применении.

Каплан, Гильдебрандт и Эдер [234] сообщают об использовании нитратов многочисленных аминов и четвертичных аммониевых оснований для увеличения количества нитрата уранила, экстрагируемого органическими растворителями. Установлено, что эффективность этих соединений обусловлена образованием комплексного аниона, содержащего 3 нитратные группы на 1 уранил. Спектрофотометрическое изучение растворов нитрата уранила в многочисленных растворителях и их смесях было сосредоточено на гидратированных и сольватированных азотно-кислых комплексах UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$.

Таблица 31

Термодинамические данные для урана^а и его соединений

Формула	Состояние	ΔH° , ккал/моль	ΔF° , ккал/моль	S° , ккал·моль ⁻¹ × × град ⁻¹
U	Газ	125	—	—
U	Крист. (α)	0,00	0,00	12,03
U ³⁺	Газ	218	—	—
U ³⁺	Водн.	—123,0	—124,4	—30
U ⁴⁺	»	—146,7	—138,4	—78
U(OH) ³⁺	»	—204,1	—193,5	—30
UO ₂ ⁺	»	—247,4	—237,6	12
UO ₂ ⁺⁺	»	—250,4	—236,4	—17
UH ₃ [248]	Крист.	— 30,4	— 17,7	—
UO [245]	»	136 ^б	—	—
UO ₂ [249]	»	—259,2	—246,6	18,63 [250]
U ₃ O ₈ [249]	»	—853,5	—804	66 [245]
UO ₃ [249]	»	—291,6	—273,1	23,57
UO ₃ · H ₂ O	»	—375,4	—	—
UO ₃ · 2H ₂ O	»	—446,2	—	—
UO ₄ · 2H ₂ O	»	—436	—	—
UN	»	— 80	— 75	18
U ₂ N ₃	»	—213	—194	29
UO ₂ (NO ₃) ₂	»	—329,2	—273,1	66
UO ₂ (NO ₃) ₂	Водн.	—349,1	—289,2	53
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	Крист.	—480,0	—396,6	85
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	»	—552,2	—454,7	94
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	»	—764,3	—625,0	120,85
UF ₃	»	—357	—339	26
UF ₄	»	—443	—421	36,1
UF ₅	»	—488	—461	43
UF ₆	Газ	—505	—485	90,76
UF ₆	Крист.	—517	—486	54,45
UCl ₃	»	—213	—196,9	37,99
UCl ₄	»	—251,2	—230	47,4
UCl ₅	»	—262,1	—237,4	62
UCl ₆	»	—272,4	—241,5	68,3
UBr ₃	»	—170,1	—164,7	49
UBr ₄	»	—196,6	—188,5	58
UI ₃	»	—114,7	—115,3	56
UI ₄	»	—127,0	—126,1	65
UO ₂ F ₂	»	—	—	32,40
UO ₂ Cl ₂	Водн.	—331	—	—
UO ₂ Br ₂	»	—308,2	—	—
UC ₂	Крист.	— 42	— 42	14
UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Водн.	—484,0	—	—

^а Все данные, за исключением специально отмеченных, заимствованы в Бюро стандартов [247].^б Неточное значение.

Продолжение табл. 31

Формула	Состояние	ΔH° , ккал/моль	ΔF° , ккал/моль	S° , ккал·моль ⁻¹ × град ⁻¹
$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \dots$	Крист.	—624,9	—	—
$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \dots \dots \dots$	»	—563	—	—
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \dots \dots \dots$	Водн.	—467,3	—413,7	—13
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \dots \dots$	Крист.	—666,8	—586,0	63
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \dots \dots \dots$	Водн.	—456,7	—	—
$\text{UO}_2\text{CrO}_4 \cdot 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \dots$	Крист.	—838,8	—	—

Матисон [235] исследовал комплексы, образующиеся при растворении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в эфире, ацетоне и метилэтилкетоне. При этом было подтверждено существование соединения состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times \times 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ и установлено образование соответствующих кетонных комплексов. Произведена также оценка энергии разрушения связи между кетоном и нитратом уранила. Ватт и Мэйкел [236] сообщают о получении $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ из раствора дигидрата нитрата уранила в метилизобутилкетоне. Выделены также комплексные соединения нитрата уранила с гексаметилентетрамином и этилендиамином (в отношении 1 : 1).

Диаграммы состояния систем нитрат уранила — вода — органический растворитель изучены Кацином и Салливенем [237] для многих эфиров, кетонов и спиртов. Эти авторы дают перечень комплексных соединений, выделенных из указанных систем. Они нашли, что, как правило, с молекулой нитрата уранила, идущего в раствор в органическом растворителе, связаны 4 молекулы воды и что относительная способность к вытеснению воды из этих соединений уменьшается в следующем порядке: спирты > эфиры > кетоны. Указанные исследователи пришли к выводу, что нитрат уранила в растворе обычно сольватирован шестью молекулами; при достаточно низкой активности воды и органического растворителя число присоединенных молекул растворителя может уменьшиться до 4. Если конфигурация координированных молекул растворителя достаточно стабильна, они могут перейти и в кристаллическую фазу, хотя, как правило, некоторая часть молекул растворителя отщепляется в процессе выделения.

Мак-Кэй и Матисон [238], а также Глюкауф, Мак-Кэй и Матисон [239] указывают, что нитрат уранила в насыщенной водой органической фазе, получающейся в опытах по изучению распределения, как правило, практически недиссоциирован. Упомянутые исследователи нашли, что содержание воды в большинстве исследованных органических растворителей меняется линейно с изменением содержания нитрата уранила на протяжении большей части возможного интервала концентраций, причем отношение концентраций нитрата уранила и воды в большинстве случаев соответствует составу тетрагидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [237]. К числу «линейных» растворителей относятся простые и сложные эфиры, а также кетоны (но не спирты). Мак-Кэй и Матисон считают, что нитрат уранила в органической фазе существует скорее в виде смеси гидратов.

Глюкауф и Мак-Кэй [240] объясняют поведение солей уранила в неводных растворителях образованием ураном ковалентных связей, в которых участвуют электроны подгруппы 5f. Кацин [241] отмечает, что

Физические свойства

Формула	Молекулярный вес	Цвет	Кристаллическая решетка	Параметры решетки, Å ⁶		
				a_1	a_2	a_3
α -U	238,07	Серебристый	Ромбическая [17]	2,858	5,877	4,955
β -U(660—770°)	238,07	»	Тетрагональная [16, 17]	10,759	—	5,656
γ -U(770—1133°)	238,07	»	Объемноцентрированная кубическая [17]	3,524	—	—
UH ₃	241,09	Коричневато-серый	Кубическая [251, 252]	6,6310	—	—
UO	254,07	Серый	Гранецентрированная кубическая [46]	4,92	—	—
UO ₂	270,07	Темнокоричневый	Гранецентрированная кубическая [43, 46]	5,468	—	—
β -UO _{2,25}	274,07	Черный	То же	5,44	—	—
γ -UO _{2,34}	275,4	»	Тетрагональная [43, 48]	5,38	—	5,55
U ₂ O ₅	556,14	»	Ромбическая [46]	8,27	31,65	6,72
U ₃ O ₈	842,21	Темнозеленый или черный	» [42, 43, 253]	6,721	3,988	4,149
UO ₃	286,07	Темнооранжевый	Аморфная	—	—	—
UO ₃ (фаза I)	286,07	Оранжевый	Гексагональная [254]	3,971	—	4,168
UO ₃ · H ₂ O	304,09	Желто-оранжевый	Аморфная	—	—	—
			Ромбическая [2] (стр. 236)	6,87	4,28	10,21
α -UO ₃ · 2H ₂ O	322,10	Желто-зеленый	(Гранецентрированная тетрагональная)	—	—	—
β -UO ₃ · 2H ₂ O	—	—	(Ромбическая)	—	—	—
UO ₄ · 2H ₂ O	338,10	Желтый	Аморфная	—	—	—
			Ромбическая [2] (стр. 241)	8,74	6,50	4,21
CaUO ₃	326,15	—	Кубическая [65]	10,748	—	—
Ca ₂ UO ₄	382,23	—	Тетрагональная [65]	16,794	—	9,226
MgU ₂ O ₆	596,46	Черный	Гранецентрированная кубическая [70]	5,28	—	—
CaU ₂ O ₆	612,22	»	То же	5,38	—	—
SrU ₂ O ₆	659,77	»	» »	5,45	—	—
CaUO ₄	342,15	Желтый	Ромбоэдрическая [254, 255]	6,266	—	—
SrUO ₄	389,70	»	То же	6,54	—	—
BaUO ₄	439,43	»	Ромбическая [256]	5,751	8,135	8,236
UN	252,08	Светлосерый	Гранецентрированная кубическая [46]	4,880	—	—
U ₂ N ₃	518,17	Темносерый	Объемноцентрированная кубическая [46]	10,678	—	—

Таблица 32

соединений урана^a

Угол	Число стехиометрических молекул на элементарную ячейку	Пространственная группа	Рентгенографическая плотность	Экспериментальная плотность	Т. пл. и т. кип. °C
—	4	$Cmcm (D_{2h}^{17})$	19,00	—	—
—	30	$P4nm (C_{4v}^4)$	18,11 ₇₂₀	—	—
—	2	—	18,06 ₈₀₅	—	1132; (3500)
—	8	$Pm3n (O_h^3)$	10,92	10,95	p 432
—	4	NaCl	14,2	—	—
—	4	CaF ₂	10,97	10,82	(> 2600)
—	4	CaF ₂	—	—	—
—	4	—	10,00	—	p 500
—	16	—	8,35	—	—
—	2/3	—	8,39	8,30	p 1450
—	—	—	—	7,54	p 450
—	1	$C\bar{3}m (D_{3d}^3)$	8,34	—	p 450
—	—	—	—	6,32	—
—	4	—	6,73	6,07	p 300
—	—	—	—	4,87	p 60
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	4,31	p 100
—	2	—	(4,66)	—	—
—	16	—	—	—	p 1750
—	32	—	—	—	p 1750
—	4/3	CaF ₂	8,97	—	—
—	4/3	CaF ₂	8,71	—	—
—	4/3	CaF ₂	9,07	—	—
36°2'	1	$R\bar{3}m (D_{3d}^5)$	7,45	—	—
35°32'	1	$R\bar{3}m (D_{3d}^5)$	7,62	—	—
—	4	$Pbcm (V_h^{11})$	—	—	—
—	4	NaCl	14,32	—	2650
—	16	$Ia\bar{3} (T_h^7)$	11,24	—	—

Формула	Молекулярный вес	Цвет	Кристаллическая решетка	Параметры решетки, Å		
				a_1	a_2	a_3
UN_2	266,09	—	Гранецентрированная кубическая [46]	5,31	—	—
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	502,18	Желтый	Ромбическая [257]	11,44	13,18	8,04
UF_3	295,07	Фиолетово-красный	Гексагональная [258]	4,146	—	7,348
UF_4	314,07	Зеленый	Моноклинная [258]	12,82	10,74	8,41
$\text{UF}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	359,11	Голубовато-зеленый	Ромбическая [2] (стр. 298)	12,78	11,14	7,06
U_4F_{17}	1275,28	Черный	Искаженная UF_4 [2] (стр. 319)	—	—	—
U_2F_9	647,14	»	Объемноцентрированная кубическая [254]	8,471	—	—
$\alpha\text{-UF}_5$	333,07	(Бесцветен)	Объемноцентрированная тетрагональная [254, 259]	6,525	—	4,472
$\beta\text{-UF}_5$	—	—	Объемноцентрированная тетрагональная [254, 259]	11,473	—	5,209
UF_6	352,07	Бесцветен	Ромбическая [2] (стр. 353)	9,900	8,962	5,207
NaUF_5	356,07	Зеленый	Ромбоэдрическая [260]	9,10	—	—
$\alpha\text{-Na}_2\text{UF}_6$	398,06	»	Гранецентрированная кубическая [258]	5,576	—	—
$\beta\text{-Na}_2\text{UF}_6$	398,06	»	Гексагональная [254]	5,95	—	3,75
$\gamma\text{-Na}_2\text{UF}_6$	398,06	»	Ромбическая [254]	5,55	4,02	11,69
Na_3UF_7	440,06	»	Тетрагональная [254]	5,459	—	10,918
KUF_5	372,17	»	Ромбоэдрическая [261]	9,406	—	—
$\alpha\text{-K}_2\text{UF}_6$	430,27	»	Гранецентрированная кубическая [258]	5,946	—	—
$\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$	430,27	»	Гексагональная [254]	6,54	—	3,78
$\beta_2\text{-K}_2\text{UF}_6$	430,27	»	» [254]	6,54	—	4,05
$\alpha\text{-K}_3\text{UF}_7$	488,37	»	Кубическая [258]	9,23	—	—
$\alpha'\text{-K}_3\text{UF}_7$	488,37	»	Тетрагональная [260]	9,22	—	18,44
KU_2F_9	686,24	»	Ромбическая [260]	8,70	7,04	11,46
KU_3F_{13}	1000,31	»	» [260]	8,05	7,27	8,55
KU_6F_{25}	1942,52	»	Гексагональная [260]	8,20	—	16,45
SrUF_6	439,70	»	» [258]	4,111	—	7,305
BaUF_6	489,43	»	» [258]	4,274	—	7,470
PbUF_6	559,28	»	» [258]	4,181	—	7,351
UCl_3	344,44	Оливково-зеленый	» [254]	7,442	—	4,320

Продолжение табл. 32

Угол	Число стехиометрических молекул на элементарную ячейку	Пространственная группа	Рентгенографическая плотность	Экспериментальная плотность	Т. пл. и т. кип. °С
—	4	CaF_2	11,73	—	—
—	4	$\text{Amma} (V_h^{17})$	—	2,74	—
—	2	$C6/mmc (D_{6h}^4)$	8,95	9,18	$p > 1000$
$126^\circ 10'$	12	$C2/c (C_{2h}^6)$	6,70	6,43—6,95	1036
—	8	$Pnam (D_{2h}^{16})$	4,74	—	$p 100$
—	—	—	—	6,94	—
—	4	$I\bar{4}3m (T_d^3)$	7,06	—	—
—	2	$I4/m (C_{4h}^5)$	5,81	—	—
—	8	$I\bar{4}2d (D_{2d}^{12})$	6,45	—	(327)
—	4	$Pnma (D_{2h}^{16})$	5,060	5,09	64,5; 56,5
$< 107^\circ 56'$	6	$R\bar{3} (C_{3i}^2)$	5,81	—	714
—	4/3	CaF_2	5,08	—	—
—	1	$C32 (D_3^2)$	5,74	—	—
—	2	$Immm (D_{2h}^{25})$	5,06	—	—
—	2	$I4/mmm (D_{2h}^{17})$	4,49	—	—
$< 107^\circ 15'$	6	$R\bar{3} (C_{3i}^2)$	5,38	—	—
—	4/3	CaF_2	4,53	—	—
—	1	$C\bar{6}2m (D_{3h}^3)$	5,10	—	—
—	1	$C32 (D_3^2)$	4,77	—	—
—	4	K_3ZrF_7	4,12	—	—
—	8	$I4/amd (D_{4h}^{19})$	4,13	—	—
—	4	$Pnam (D_{2h}^{16})$	6,49	—	—
—	2	$Pnctm (D_{2h}^5)$	6,64	—	—
—	2	$C6/mmc (D_{6h}^4)$	6,73	—	—
—	1	LaF_3	—	—	—
—	1	LaF_3	—	—	—
—	1	LaF_3	—	—	—
—	2	$C6_2/m (C_{6h}^2)$	5,51	5,35	835

Формула	Молекулярный вес	Цвет	Кристаллическая решетка	Параметры решетки, Å ⁶		
				a ₁	a ₂	a ₃
UCl ₄	379,90	Темнозеленый	Объемноцентрированная тетрагональная [261]	8,296	—	7,487
UCl ₅	415,36	Красновато-коричневый	—	—	—	—
UCl ₆	450,81	Темнозеленый	Гексагональная [254]	10,97	—	6,04
UBr ₃	477,82	Темнокоричневый	» [254]	7,942	—	4,440
UBr ₄	557,73	Коричневый	[254]	—	—	—
UJ ₃	618,80	Черный	Ромбическая [254]	14,01	4,32	10,01
UJ ₄	745,71	»	—	—	—	—
UClF ₃ ·	330,53	Зеленый	(Кубическая) [2] (стр. 433)	8,64	—	—
UBrCl ₃	424,36	Темнозеленый	(Тетрагональная) [2] (стр. 435)	8,434	—	7,690
UO ₂ F ₂	308,07	Бледножелтый	Ромбоэдрическая [262]	5,767	—	—
UO ₂ Cl ₂	340,98	Желтый	Ромбическая [2] (стр. 465)	8,69	8,39	5,70
K ₃ UO ₂ F ₅	482,37	»	Тетрагональная [2] (стр. 459)	9,05	—	18,10
US	270,13	Серый	Гранецентрированная кубическая [263]	5,484	—	—
U ₂ S ₃	572,32	Черный	Ромбическая [263]	10,65	10,41	3,89
US ₂ (I)	302,19	Серовато-черный	Тетрагональная [2] (стр. 271)	10,25	—	6,30
US ₂ (II)	302,19	То же	Ромбическая [2] (стр. 271)	4,22	7,08	8,45
UOS	286,13	Иссиня-черный	Тетрагональная [263]	3,843	—	6,694
UO ₂ SO ₄ · 3H ₂ O	420,18	Желтый	Ромбическая [264]	12,58	17,00	6,73
(UO ₂) ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ × 8H ₂ O	1180,49	»	Моноклинная [264]	8,81	14,13	8,85
2UO ₂ SO ₄ · H ₂ SO ₄ × 5H ₂ O	920,44	»	Ромбическая [264]	12,86	12,99	11,57
UO ₂ SO ₄ · K ₂ SO ₄ × 2H ₂ O	576,43	»	» [264]	11,55	13,78	7,28
UO ₂ SO ₄ × (NH ₄) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O	534,31	»	Моноклинная [264]	20,53	7,30	7,74
UB ₂	259,71	Серебристо-серый	Гексагональная [150]	3,136	—	3,988
UB ₄	281,35	С металлическим блеском	Тетрагональная [154]	7,075	—	3,979
UB ₁₂	367,91	—	Кубическая [154]	7,473	—	—
UC	250,08	—	Гранецентрированная кубическая [46, 158, 160]	4,951	—	—

Продолжение табл. 32

Угол	Число стехиометрических молекул на элементарную ячейку	Пространственная группа	Рентгенографическая плотность	Экспериментальная плотность	Т. пл. и т. кип. °С
—	4	$I4/amd (D_{4h}^{19})$	4,87	4,88	590; 792
—	—	—	—	3,81	(327)
—	3	$C\bar{3}m (D_{3d}^8)$	3,56	3,36	p 179
—	2	$C6_3/m (C_{6h}^2)$	6,53	5,98	752
—	—	—	—	5,35	499; p 761
—	4	$Ccmm (D_{2h}^{17})$	6,76	—	(757)
—	—	—	—	—	506; (756)
—	—	—	—	—	—
—	4	—	—	—	521; 784
42°47'	1	$R\bar{3}m (D_{3d}^5)$	6,37	5,8	—
—	4	—	5,43	5,28	500
—	8	$I4/amd (D_{4h}^{19})$	4,29	—	—
—	4	NaCl	10,87	—	> 2000
—	4	$Pbnm (D_{2h}^{16})$	8,81	—	—
—	10	—	7,54	—	—
—	4	$Pmnb (D_{2h}^{16})$	7,90	—	1850
—	2	$P4/nmm (D_{4h}^7)$	9,60	—	—
—	8	$P\bar{b}nm (D_{2h}^{16})$	3,88	3,84	—
104°15'	2	$C2/m (C_{2h}^3)$	3,68	3,66	—
—	4	$Pmnn (D_{2h}^{12})$	3,16	—	—
—	4	$Pmnb (D_{2h}^{16})$	3,31	3,33	—
99°25'	4	$P2_1/n (C_{2h}^5)$	3,10	3,07	—
—	—	—	—	—	(> 2000)
—	4	$P4/mbm (D_{4h}^5)$	9,38	9,32	(> 2500)
—	4	$Fm\bar{3}m (O_h^5)$	5,825	5,65	—
—	4	NaCl	13,63	—	2590

Формула	Молекулярный вес	Цвет	Кристаллическая решетка	Параметры решетки, Å ⁶		
				a ₁	a ₂	a ₃
U ₂ C ₃	512,17	—	Кубическая [159, 160]	8,088	—	—
UC ₂ ^a	262,09	С металлическим блеском	Гранецентрированная тетрагональная [160]	4,96	—	5,95
			Объемноцентрированная тетрагональная [45, 265]	3,517	—	5,987
NaUO ₂ (OAc) ₃ ^r	470,20	Желтый	Кубическая [266]	10,691	—	—
α-KUO ₂ (OAc) ₃ ^r	486,30	»	Тетрагональная [267]	14,41	—	25,85
β-KUO ₂ (OAc) ₃ ^r	486,30	»	» [267]	14,02	—	27,76
NH ₄ UO ₂ (OAc) ₃ ^r	465,24	»	» [268]	13,82	—	27,66
AgUO ₂ (OAc) ₃ ^r × xH ₂ O	555,08 + (?)	»	» [269]	13,01	—	28,16
USi	266,16	—	Ромбическая [270]	5,66	7,67	3,91
α-USi ₂	294,25	Серый, металлический	Объемноцентрированная тетрагональная [270]	3,98	—	13,74
β-USi ₂	—	—	Гексагональная [270]	3,86	—	4,07
USi ₃	322,34	—	Кубическая [2] (стр. 188)	4,04	—	—
U ₃ Si	742,30	—	Объемноцентрированная тетрагональная [254, 270]	6,029	—	8,696
U ₃ Si ₂	770,39	—	Тетрагональная [254, 270]	7,3297	—	3,9005
UP	269,05	Серый	Кубическая [271]	5,60	—	—
U ₃ P ₄	838,11	Черный	» [271]	8,22	—	—
UP ₂ O ₇	412,02	—	» [272]	8,63	—	—
Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ × 2 1/2 H ₂ O	815,21	Желтый	Ромбическая [273]	6,46	6,98	8,67
Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ × 6 1/2 H ₂ O	887,27	»	Тетрагональная [273]	6,994	—	8,437
Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ × 10 1/2 H ₂ O	959,33	»	» [273]	7,003	—	20,67
Ba(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ × 6H ₂ O	975,55	»	» [273]	6,966	—	8,532
UAs	312,98	—	Кубическая [2] (стр. 200)	5,767	—	—
KUO ₂ VO ₄	424,12	Желтый	Моноклинная [189]	6,590	8,403	10,430

^a В скобках указаны неточные значения.

⁶ Параметры решетки, выраженные в кХ, переведены в Å.

^r Там, где приведены два значения, второе соответствует точке кипения; буква р перед значением тем

^r OAc — условное обозначение CH₃COO.

Продолжение табл. 32

Угол	Число стехиометрических молекул на элементарную ячейку	Пространственная группа	Рентгенографическая плотность	Экспериментальная плотность	Т. пл. и т. кип. в °С
—	8	$I43d (T_d^6)$	12,88	12,7	$p > 1800$
—	4	Искаженная NaCl	11,68	11,28	(2400); (4370)
—	2	—	—	—	—
—	4	$P2_13 (T^4)$	—	—	—
—	16	$I4_12 (D_{4h}^{10})$	—	—	—
—	16	$I4_12 (D_{4h}^{10})$	—	—	—
—	16	$I4_12 (D_{4h}^{10})$	2,33	2,22	—
—	16	$I4_3/a (C_{4h}^6)$	—	—	—
—	4	$Pbnm (D_{2h}^{16})$	10,40	—	$p \ 1575$
—	4	$I4/amd (D_{4h}^{19})$	8,98	—	> 1700
—	1	$C6/mmm (D_{6h}^1)$	9,25	—	$p \ 1610$
—	1	—	—	—	$p \ 1515$
—	4	$I4/mcm (D_{4h}^{18})$	15,58	—	$p \ 930$
—	2	$P4/mbm (D_{4h}^5)$	12,20	—	1665
—	4	NaCl	9,68	—	—
—	4	$I43d (T_d^6)$	9,83	—	—
—	—	$Pa^3 (T_h^6)$	—	—	—
—	1	—	—	—	—
—	1	$P4/nmm (D_{4h}^7)$	—	—	—
—	2	$I4/mmm (D_{4h}^{17})$	—	—	—
—	1	$P4/nmm (D_{4h}^7)$	—	—	—
—	4	—	10,77	—	—
104°12'	4	$P2_1/c (C_{2h}^5)$	—	—	—

пературы обозначает, что соединение разлагается.

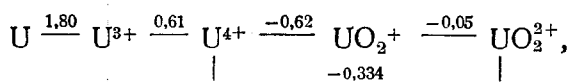
подобное явление наблюдается и у ионов двухвалентных переходных металлов — кобальта, никеля и меди. Он делает вывод, что рассматриваемые комплексы являются комплексами «ионного», а не истинно ковалентного типа.

Вопрос о растворимости солей уранила и солей других актинидов в органических растворителях относится к числу вопросов, наиболее активно изучаемых в настоящее время. Можно ожидать, что многие из описанных эмпирических наблюдений найдут в ближайшем будущем теоретическое объяснение.

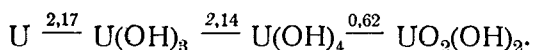
Поверхностное натяжение и вязкость растворов уранила. Влияние нитрата и ацетата уранила в растворах на поверхностное натяжение и вязкость воды и метилового спирта исследовано Грантом и другими [242]. Они сообщают, что гексагидрат нитрата уранила увеличивает как поверхностное натяжение, так и вязкость воды и метилового спирта. Ацетат уранила понижает поверхностное натяжение воды и увеличивает поверхностное натяжение метилового спирта. Ацетат оказывает малое влияние на вязкость этих растворителей.

Окислительные потенциалы водных ионов урана. Потенциалы [243], относящиеся к различным степеням окисления урана, можно представить в виде следующих схем:

для кислых растворов



для щелочных растворов



Кричевский и Хиндмен [244] полярографическим методом определили потенциалы пар U(III)—U(IV) и U(V)—U(VI) в хлорной и соляной кислотах. Обе эти пары обратимы на ртутном капельном катоде. Пары U(IV)—U(V) и U(IV)—U(VI) необратимы (как и можно было предвидеть по различному содержанию кислорода у ионов, составляющих пары). Указанные исследователи для реакции



приводят значение формального окислительного потенциала $0,631 \pm 0,05$ в в 1,0 М растворе HClO_4 и $0,640 \pm 0,005$ в в 1 М растворе HCl при 25°. Различие между солянокислым и хлорнокислым растворами было частично приписано образованию непрочного хлоридного комплекса четырехвалентного урана.

О стабильности сульфатного комплекса U(IV) свидетельствует сравнение полученных Хилом [194] значений потенциала пары U(III)—U(IV) в соляной и серной кислотах: 0,69 в в 1,0 М растворе HCl (при 0°) и 0,85 в в 0,5 М растворе H_2SO_4 .

Согласно сообщению Брюэра и других [245], Тейлор и Смит для реакции



нашли потенциал равным $-0,334$ в в 1 М растворе HCl . Сдвиг этого потенциала до $-0,404$ в в сернокислом растворе [246] является дальнейшим свидетельством силы комплексообразования у сульфата U(IV).

Значения потенциала реакции



сообщенные Кричевским и Хиндменом [244]: $-0,063 \pm 0,004$ в в 1M растворе HClO_4 при 25° , и Керном и Орлеманом [199]: $-0,062 \pm 0,002$ в в 0,5M растворе HClO_4 при 25° , являются, возможно, наилучшими значениями, полученными до настоящего времени. Ионы хлора и сульфатные ионы образуют, повидимому, непрочные комплексы с ионами UO_2^+ и UO_2^{2+} .

Авторы выражают свою благодарность профессору И. М. Клотцу за предоставление возможности ознакомиться с неопубликованным обзором по химии растворов урана.

ЛИТЕРАТУРА

1. „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, System Nummer 55, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1936.
2. Кац Дж., Рабинович Е., Химия урана, Издательство, 1954.
3. Croxton F. E., Uranium and Its Compounds, Report K-295, Part 2, 1951.
4. Hollander J. M., Perlman J., Seaborg G. T., Rev. Mod. Phys., **25**, 469 (1953).
5. Knight J. D., Bunker M. E., Warren B., Starner J. W., Report AECD-3509, 1953.
6. Hönigschmid O., Wittner F., Z. anorg. u. allgem. Chem., **226**, 289 (1936).
7. Rankama K., Sahama T. G., Geochemistry, University of Chicago Press, Chicago, 1950, p. 632—638.
8. Kaiser E. P., et al., Selected Papers on the Uranium Deposits in the United States, TEI Report 168, U. S. Geol. Survey, May 1952.
9. Driggs F. H., Lilliendahl W. C., Ind. Eng. Chem., **22**, 516 (1930).
10. Lilliendahl W. C., Highriter H. W., Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pub., 630 (1935).
11. Prescott C. H., Jr., Reynolds F. L., Holmes J. A., The Preparation of Uranium Metal by Thermal Dissociation of the Iodide, in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
12. Alexander P. P., Metals and Alloys, **8**, 263—264 (1937); **9**, 45—48 (1938).
13. Rosen R., пат. США 2519792, Aug. 22, 1950.
14. Kiess C. C., Humphreys C. J., Laun D. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **37**, 57 (1946).
15. Wilson A. S., Rundle R. E., Acta Cryst., **2**, 126—127 (1949).
16. Tucker C. W., Jr., Acta Cryst., **4**, 425—431 (1951).
17. Thewlis J., Nature, **168**, 198—199 (1951).
18. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **69**, 542—553 (1947).
19. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **1**, 281 (1948).
20. Zachariasen W. H., Phys. Rev., **73**, 1104—1105 (1948).
21. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **49**, 780 (1927).
22. Goldschmidt V. M., Trans. Faraday Soc., **25**, 253—283 (1929).
23. Dahl A. I., Cleaves H. E., J. Research. Natl. Bur. Standards, **43**, 513—517 (1949).
24. Allendorfer A., Z. Naturforsch., **5a**, 234—235 (1950).
25. Moore G. E., Kelley K. K., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2105—2107 (1947).
26. Jones W. M., Gordon J., Long E. A., J. Chem. Phys., **20**, 695—699 (1952).
27. Ginnings R. J., Corruccini D. C., Report A-3947, 1946.
28. Bates L. F., Mallard J. R., Proc. Phys. Soc., London, **B3**, 520—526 (1950).
29. Kreissman C. J., McGuire T. R., Phys. Rev., **85**, 71—72 (1952).
30. Dawson J. K., J. Chem. Soc., **1951**, 429—431.
31. Trzebiatowski W., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4504—4506 (1950).
32. Dawson J. K., J. Chem. Soc., **1951**, 2889—2892; **1952**, 1185—1186.
33. Stoenner R., Elliott N., J. Chem. Phys., **19**, 951—951 (1951).
34. Hutchison C. A., Jr., Elliott N., J. Chem. Phys., **16**, 920—926 (1948).
35. Goodman B. B., Schoenberg D., Nature, **165**, 441—442 (1950).
36. Newton A. S., пат. США 2521937, Sept. 12, 1950.
37. Spedding F. H. et al., Preparation and Physical Properties of Uranium Hydride, in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6 (готовится к печати).
38. Battelle Memorial Institute, Report CT-818, July 10, 1943.
39. Cubicciotti D., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1079—1081 (1952).
40. Lortiers J., Compt. rend., **234**, 91—93 (1952).

41. Rundle R. E., Baenziger N. C., Wilson A. S., X-ray Study of the Uranium-Oxygen System, in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
42. Zachariasen W. H., Report N-1973, 1945.
43. Hering M., Perio P., Bull. soc. chim. France, **19**, 351—357 (1952).
44. Biltz W., Müller H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **163**, 261 (1927).
45. Jolibois P., Compt. rend., **224**, 1395 (1947).
46. Rundle R. E., Baenziger N. C., Wilson A. S., McDonald R. A., J. Am. Chem. Soc., **70**, 99—105 (1948).
47. Grønvold F., Haraldsen H., Nature, **162**, 69 (1948).
48. Alberman K. B., Anderson J. S., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2), 303.
49. Boullé A., Jary R., Dominé-Bergès M., Compt. rend., **233**, 1281—1284 (1951).
50. Milne I. H., Am. Mineral., **36**, 415—420 (1951).
51. Sheft I., Fried S., Davidson N. R., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2172—2173 (1950).
52. Boullé A., Jary R., Dominé-Bergès M., Compt. rend., **230**, 300 (1950).
53. Boullé A., Dominé-Bergès M., Compt. rend., **227**, 1367—1369 (1948); **228**, 72—74 (1949).
54. Katz J. J., Gruen D. M., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2106—2112 (1949); **73**, 1475—1479 (1951).
55. Hoekstra H. R., Katz J. J., Report AECD-2954, Aug. 10, 1950.
56. Prigent J., J. phys. radium, **10**, 58—64 (1949).
57. Freymann M., Freymann R., Compt. rend., **230**, 2094—2096 (1950).
58. Hüttig G., Schroeder E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **121**, 251 (1922).
59. Watt G. W., Achorn S. L., Marley J. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3341—3343 (1950).
60. Kraus C. A., Reports A-281, 1942, A-1096, 1944.
61. Tridot G., Compt. rend., **232**, 1215—1216 (1951).
62. Rüdorff W., Valet G., Z. Naturforsch., **7b**, 57 (1952).
63. Magneli A., Kihlberg L., Acta Chem. Scand., **5**, 578—580 (1951).
64. Lambertson W. A., Mueller M. H., Report AECD-3376, Apr. 8, 1952.
65. Alberman K. B., Blakey R. C., Anderson J. S., J. Chem. Soc., **1951**, 1352—1356.
66. Hund F., Wagner R., Peetz U., Z. Elektrochem., **56**, 61—65 (1952).
67. Hund F., Peetz U., Z. Elektrochem., **56**, 223—228 (1952).
68. Hund F., Peetz U., Z. anorg. Chem., **267**, 189—197 (1952).
69. Wamser C. A., Belle J., Pernsohn E., Williamson B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1020—1022 (1952).
70. Hoekstra H. R., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1683—1690 (1952).
71. Rosenheim A., Daehr H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **208**, 81 (1932).
72. Arden T. V., McGlone P., Nature, **166**, 560—561 (1950).
73. Rundle R. E., Baenziger N. C., Newton A. S., Daane A. H., Butler T. A., Johns I. B., Tucker W., Figard P., The System Uranium-Nitrogen, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
74. Aloy J., Ann. chim. et phys., **24**, 426 (1901).
75. de Forcrand R., Compt. rend., **156**, 1046 (1913).
76. Marshall W. L., Gill J. S., Secoy C. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1867—1869 (1951).
77. Katzin L. I., Simon D. M., Ferraro J. R., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1191—1194 (1952).
78. Gibson G., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5436—5438 (1951).
79. Spath E., Monatsh., **33**, 853—857 (1912).
80. Bachelet M., Cheylan E., J. chim. phys., **44**, 248—253 (1947).
81. Yaffe L., Can. J. Research., **B27**, 638—645 (1949).
82. de Keyser W. L., Cypres R., Herrmann M., Brussels Univ. Bull., **17**, Apr. 1950.
83. Meyer R. J., Wendel F., Ber., **36**, 4055—4058 (1903).
84. Spencer-Palmer H. J., Report BR-422, 1944.
85. Chiotti P., Raeuchle R., Report CC-1525, 1944.
86. Grosse A. V., Report A-99, 1941.
87. Weller S., Grenall A., Kunin R., Reports A-3226, A-3271, 1945.
88. Domange L., Wohlhuter M., Compt. rend., **228**, 1591—1592 (1949).
89. Emeleus H. J., Maddock A. G., Miles G. L., Sharpe A. G., J. Chem. Soc., **1948**, 1991.
90. Emeleus H. J., Woolf A. A., J. Chem. Soc., **1950**, 164—168.
91. Fried S., Davidson N. R., The Reaction of UF_4 with Dry O_2 ; a New Synthesis of UF_6 , Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати; Report AECD-2981, Aug. 8, 1950.

92. Grosse A. V., Report A-83, 1941.
93. Burke T. G., Smith D. F., Nielsen A. H., J. Chem. Phys., **20**, 447—454 (1952).
94. Braune H., Pinnow P., Z. physik. Chem., **B35**, 239 (1937).
95. Bauer S. H., J. Chem. Phys., **18**, 27 (1950); **18**, 994 (1950).
96. Smyth C. P., Hannay N. B., Report MDDC-441, Oct. 1, 1944.
97. Bigeleisen J., Goepfert-Mayer M., Stevenson P. C., Turkevich J., J. Chem. Phys., **16**, 442—445 (1948).
98. Weinstock B., Crist R. H., J. Chem. Phys., **16**, 436—441 (1948).
99. Brickwedde F. C., Hoge H. J., Scott R. B., J. Chem. Phys., **16**, 429—436 (1948).
100. Kirschenbaum I., Report A-753, 1943.
101. Long E. A., Davidson N. R., цитируется по Libby W. F., Report A-1228x, 1944.
102. Dawson J. K., Ingram D. W., Bircumshaw L. L., J. Chem. Soc., **1950**, 1421—1422.
103. Martin H., Albers A., Dust H. P., Z. anorg. Chem., **265**, 128—138 (1951).
104. Kraus C. A., Reports A-505, A-726, 1943.
105. Newton A. S., Johnson O., Kant A., Nottorf R. W., Report CC-705, 1943.
106. Butler T., Report CC-1500, 1944.
107. Wagner E. L., Report CD-0.350.9, 1946.
108. Webb A. D., Reports RL-4.6.87, RL-4.6.102, 1943.
109. Kyle H. P., Report RL-4.6.50, 1944.
110. Webb A. D., Kyle H. P., Report RL-4.6.51, 1943.
111. Michael A., Murphy A. Jr., Am. Chem., J., **44**, 365—384 (1910).
112. Johnson O., Butler T., Newton A. S., The Preparation, Purification, and Properties of Anhydrous Uranium Chlorides, in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
113. Kraus C. A., Report N-18, 1943.
114. Altman D., Report RL-4.6.161, 1943.
115. Spedding F. H., Newton A. S., Nottorf R. W., Powell J., Calkins V. P., The Preparation and Some Properties of UBr_3 , UBr_4 , UOBr_2 , and UO_2Br_2 , in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
116. Eastman E. D., Fontana B. J., Webster R. A., Observations on the Preparation of Tribromide and Triiodide of Uranium, in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
117. Hermann H., dissertation, Universität Göttingen, 1861, s. 29.
118. Nottorf R. W., Powell J., Report CC-1781, 1944.
119. Newton A. S., Johnson D., Kant A., Nottorf R. W., Report CC-705, 1943.
120. Lyon W., Illif J., Lipkind H., Report CK-1526, 1944.
121. Nottorf R. W., Powell J., Calkins V. P., Report CC-1524, 1944.
122. Nottorf R. W., Powell J., Reports CC-1496, CC-1778, 1944.
123. Keller W. H., Report CT-1270B, 1944.
124. Nottorf R. W., Powell J., Report CC-1504, 1944.
125. Ahmann D. H., Report CC-298, 1942.
126. Lyon W., Illif J., Lipkind H., Neher C., Report CK-1498, 1944.
127. Powell J., Report CC-1778, 1944.
128. Gregory N. W., Report RL-4.6.272, 1944.
129. Ayres J. A., Report CN-1243, 1944.
130. Gregory N. W., Preparation and Properties of the Uranium Halides, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
131. Warf J. C., Baenziger N. C., Preparation and Properties of Some Mixed Uranium Halides, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
132. Unruh A., dissertation, Universität Rostock, 1909.
133. Brown H. S., Hill O. F., Jaffey A. H., Report CN-343, Nov. 15, 1942.
134. Van Wazer J. R., John G. S., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1207 (1948).
135. Kraus C. A., Report A-256, Aug. 14, 1942.
136. Kraus C. A., Report CC-1717, July 29, 1944.
137. Powell J., Nottorf R. W., Report CC-1500, June 17, 1944.
138. Powell J., Report CC-1504, Aug. 10, 1944.
139. Sendtner R., Ann., **195**, 325 (1879).
140. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4019—4023 (1950).
141. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3896 (1951).
142. Remcle A., Pogg. Ann., **124**, 114 (1865).
143. Milbauer J., Z. anorg. Chem., **42**, 433—449 (1904).
144. Rosenheim A., Loebel H., Z. anorg. Chem., **57**, 237 (1908).
145. Meyer R. J., Nachod H., Ann., **440**, 186—199 (1924).

146. Secoy C. H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3450—3452 (1948); **72**, 3343—3345 (1950).
147. Scheller L., Ann., **144**, 238—241 (1867).
148. Leinau H., dissertation, Universität Berlin, 1898.
149. Kohlschütter V., Ann., **311**, 1—25 (1900).
150. Meyer J., Kasper E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **155**, 49—65 (1926).
151. Brewer L., Sawyer D. L., Templeton D. H., Dauben C., Report AECD-2823, 1950.
152. Andrieux J. L., Ann. chim., **12**, 423 (1929); Rev. mét., **45**, 49—59 (1948); J. four élec., **57**, 54 (1948).
153. Andrieux J. L., Blum P., Compt. rend., **229**, 210 (1949).
154. Bertaut F., Blum P., Compt. rend., **229**, 666 (1949).
155. Larsson A., Z. anorg. Chem., **12**, 188—207 (1896).
156. Schlesinger H. I., Brown H. C., J. Am. Chem. Soc., **75**, 219—221 (1953).
157. Schlesinger H. I., Brown H. C., nar. CIA 2600370, June 10, 1952.
158. Litz L., Garrett A. B., Croxton F. C., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1718 (1948).
159. Mallett M. W., Gerds A. F., Vaughan D. A., Trans. Electrochem. Soc., **98**, 505—509 (1951).
160. Mallett M. W., Gerds A. F., Nelson H. R., Trans. Electrochem. Soc., **99**, 197—204 (1952).
161. Evans H. T. Jr., Frondel C., Amer. Mineral., **35**, 251 (1950).
162. Miller P. D., Pray H. A., Munger H. P., Report AECD-2740, 1949.
163. Haldar B. C., J. Indian Chem. Soc., **24**, 503—510 (1947).
164. Hedvall J. A., Z. anorg. u. allgem. Chem., **146**, 225—229 (1925).
165. Bachelet M., Cheylan E., Douis M., Goulette J. C., Bull. soc. chim. France, **1952**, 55—60.
166. Rosenheim A., Kelmy M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **206**, 31—43 (1932).
167. Rossi H., dissertation, Universität München, 1902.
168. Amphlett C. B., Davidge O. T., J. Chem. Soc., **1952**, 2938—2939.
169. Pascal P., Bull. soc. chim. France, **15**, 11—19 (1914).
170. Gordon P., Cullity B., Report CT-1101, 1943.
171. Cohen M., Report CT-1384, 1944.
172. Cullity B., Bitsianes G., Kaufman A. R., Reports CT-1696, CT-1819, 1938; CT-2108, CT-2145, 1944.
173. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 94—99 (1949).
174. Newton A. S., Report CC-1781, 1944.
175. Colani A., Ann. chim. et phys., **12**, 88 (1907).
176. Lobanow M., Roczniki Chem., **5**, 437—448 (1925).
177. Rosenheim A., Trewendt G., Ber., **B35**, 1957—1960 (1922).
178. Montignie E., Bull. soc. chim. France, **4**, 1142—1144 (1937).
179. Johnson K. R., Ber., **22**, 976—980 (1889).
180. Rammelsberg C., Ber., **5**, 1003—1006 (1872).
181. Colani A., Ann. chim. et phys., **12**, 59—144 (1907).
182. Rammelsberg C., Pogg. Ann., **59**, 1—34 (1843).
183. Chretien A., Kraft J., Bull. soc. chim. France, **5**, 373—385 (1938).
184. Girrard A., Ann., **81**, 266—268 (1852).
185. Chastaing P., Bull. soc. chim. France, **34**, 20—23 (1880).
186. Colani A., Ann. chim. et phys., **12**, 93, 95 (1907).
187. Каприн В. А., Z. anorg. u. allgem. Chem., **192**, 79—87 (1931).
188. Lewis D. T., Analyst, **65**, 560—561 (1940).
189. Sundberg I., Sillen L. G., Arkiv Kemi, **1**, 337—351 (1949).
190. Altman D., Report Chem-S-166, June 25, 1943.
191. Kraus K. A., Nelson F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3901—3906 (1950).
192. Rona E., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4339—4343 (1950).
193. Betts R. H., Leigh R. M., Can. J. Research, **B28**, 514—525 (1950).
194. Heal H. G., Trans. Faraday Soc., **45**, 1—11 (1949).
195. Herasymenko P., Trans. Faraday Soc., **24**, 267 (1928).
196. Harris W. E., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1484—1490 (1945); **68**, 1175—1179 (1946); **69**, 446—451 (1947).
197. Kraus K. A., Nelson F., Johnson G. L., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2510—2517 (1949).
198. Heal H. G., Thomas J. G. N., Trans. Faraday Soc., **45**, 11—20 (1949).
199. Kern D. M. H., Orlemann E. F., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2102—2106 (1949).
200. Duke F. R., Pinkerton R. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2361—2362 (1951).
201. Nelson F., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2157—2161 (1951).
202. Dittrich C., Z. physik. Chem., **29**, 449 (1899).
203. Robinson R. A., Wilson J. N., Ayling H. S., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1469 (1942).
204. Kraus C. A., Report A-360, Oct. 26, 1942.

205. Eckert E. F., dissertation, Northwestern University, 1942.
206. Jolibois P., *Compt. rend.*, **217**, 426 (1943).
207. Conn C. K. T., Wu C. K., *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1483 (1938).
208. Lecomte J., Freymann R., *Bull. soc. chim. France*, **8**, 622 (1941).
209. Coulter L. V., Pitzer K. S., Latimer W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2845 (1940).
210. Crandall H. W., *J. Chem. Phys.*, **17**, 602 (1949).
211. Sujishi S., Hutchison D. A., Katz J. J., готовится к печати.
212. Masson D. O., *Phil. Mag.*, **8**, 218 (1929).
213. Scott A. F., *J. Phys. Chem.*, **35**, 2315 (1931).
214. Sengh B., Ahmann C., *J. chim. phys.*, **34**, 351 (1937).
215. Kaplan L., Hildebrandt R. A., Ader M., Report ANL-4521, Oct. 1, 1950.
216. Johnson J. S., Kraus K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4436—4439 (1952).
217. Betts R. H., Michels R. K., *J. Chem. Soc.*, **1949** (supplementary issue 2), 286—294.
218. Sutton J., *J. Chem. Soc.*, **1949** (supplementary issue 2), 275—286.
219. Faucherre J., *Compt. rend.*, **227**, 1367—1369 (1948).
220. Ahrlund S., *Acta Chem. Scand.*, **3**, 374—400 (1949).
221. Arden T. V., *J. Chem. Soc.*, **1949** (supplementary issue 2), 299.
222. Tishkoff G. H., chap. I, Appendix B, of *Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds*, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VI, vol. I, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1949.
223. Feldman I., Neuman W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2312—2315 (1951).
224. Neuman W. F., Havill J. R., Feldman I., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3593—3595 (1951).
225. Ahrlund S., *Acta Chem. Scand.*, **3**, 783—808, 1067—1076 (1949); **5**, 199—219 (1951); 1151—1167 (1951).
226. Foley R. T., Anderson R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 909—912 (1949).
227. Brintzinger H. et al., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **168**, 145 (1927); **196**, 33 (1931); **224**, 93 (1935); **231**, 342 (1937); **235**, 115, 244 (1937).
228. Heidt L. J., *J. Phys. Chem.*, **46**, 624 (1942).
229. Katzin L. I., Hellman N. N., Report AECD-2758, Nov. 20, 1947.
230. Norstrom A., Sillen L. G., *Svensk. Kem. Tid.*, **60**, 227—234 (1948).
231. Glueckauf E., McKay H. A. C., Mathieson A. R., *J. Chem. Soc.*, **1949** (supplementary issue 2), 299—302.
232. Furman N. H., Mundy R. J., Morrison G. H., Report AECD-2938, рассекречено, Sept. 6, 1950.
233. Scott T. R., *Analyst*, **74**, 486—491 (1949).
234. Kaplan K., Hildebrandt R. A., Ader M., Reports AECD-2920, AECD-3015, Oct. 18, 1950.
235. Mathieson A. R., *J. Chem. Soc.*, **1949** (supplementary issue 2), 294—298.
236. Watt G. W., Machel A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2801 (1950).
237. Katzin L. I., Sullivan J. C., *J. Phys. Colloid. Chem.*, **55**, 346—374 (1951).
238. McKay H. A. C., Mathieson A. R., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 428—436 (1951).
239. Glueckauf E., McKay H. A. C., Mathieson A. R., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 437—449 (1951).
240. Glueckauf E., McKay H. A. C., *Nature*, **165**, 594 (1950).
241. Katzin L. I., *Nature*, **166**, 605 (1950).
242. Grant W. E., Darch W. J., Bowden S. T., Jones W. J., *J. Phys. a. Colloid Chem.*, **52**, 1227—1236 (1948).
243. Latimer W. M., *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2d ed., Prentice-Hall, Inc., New York, 1952.
244. Kritchevsky E. S., Hindman J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2096—2102 (1949).
245. Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report MDDC-1543, 1945.
246. Tittlestad N., *Z. physil. Chem.*, **72**, 264 (1910).
247. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I. Natl. Bur. Standards (U. S.) Circ. 500, U. S. Government Printing Office, Washington, 1952.
248. MacWood G. E., Altman D., Report RL-4.7.600, Oct. 24, 1944.
249. Huber E. J., Jr., Holley C. E., Jr., Meierkord E. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3406—3408 (1952).
250. Jones W. M., Gordon J., Long E. A., *J. Chem. Phys.*, **20**, 695—699 (1952).
251. Rundle R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1719 (1947).
252. Pauling L., Ewing F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1660 (1948).
253. Grønvald F., *Nature*, **162**, 70 (1948).
254. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **1**, 265—269 (1948).
255. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **1**, 281—285 (1948).

256. Samson S., Sillen L. G., Arkiv Kemi, Mineral. Geol., **A25**, No 21 (1947).
257. Pauling L., Dickinson R. G., J. Am. Chem. Soc., **46**, 1615—1622 (1924).
258. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 388—390 (1949).
259. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 296—298 (1949).
260. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2147—2151 (1948).
261. Mooney R. C. L., Acta Cryst., **2**, 189 (1949).
262. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **1**, 277—281 (1948).
263. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 291—296 (1949).
264. Traill R. J., Amer. Mineral., **37**, 394—406 (1952).
265. Wilhelm H. A., Chiotti P., Snow A. I., Daane A. H., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2), 318—321.
266. Fankuchen I., Z. Krist., **A91**, 473 (1935).
267. Fankuchen I., Bull. Am. Phys. Soc., **8**, 24 (1933).
268. Fankuchen I., Phys. Rev., **45**, 563 (1934).
269. Fankuchen I., Z. Krist., **A94**, 212 (1936).
270. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 94—99 (1949).
271. Zumbusch M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **245**, 402 (1941).
272. Peyronel G., Z. Krist., **A94**, 311 (1936).
273. Beintema J., Rec. trav. chim., **57**, 155 (1938).

Глава 7

ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ ПЛУТОНИЯ

Г. СИБОРГ

ВВЕДЕНИЕ

Известен ряд изотопов элемента плутония (порядковый номер 94, символ Pu); все они радиоактивны. Если не считать следов плутония, образующихся при редких ядерных превращениях в урановых рудах, то этот элемент не встречается в природе. Все имеющиеся данные об этом элементе являются результатом изучения различных искусственно полученных изотопов. В этой главе излагаются радиоактивные и другие ядерные свойства этих изотопов и методы их получения.

Приборы и методы измерения радиоактивных свойств описаны в гл. 16, а радиохимическое выделение — в гл. 15. Поэтому эти вопросы здесь не рассматриваются. Обсуждаемые здесь два метода получения основаны как на использовании заряженных частиц большой энергии, таких, как ускоренные в циклотроне дейтроны и ионы гелия, так и на использовании нейтронных реакций в самоподдерживающихся цепных ядерных реакторах. Реакции с заряженными частицами особенно важны для получения и исследования изотопов более легких, чем образующийся в реакторах важнейший изотоп плутония Pu^{239} . Для элемента с порядковым номером 94 имеет исторический интерес открытие в 1934 г. Ферми и его сотрудниками [1—6] явления образования значительного числа радиоактивных веществ при облучении урана нейтронами. Последующие исследования ряда лабораторий, в частности работы Ферми, Амальди, Д'Агостино, Разетти и Сегре в Риме, Гана, Штрассмана и Мейтнер в Берлине, Кюри и Савича в Париже раскрыли, что эти радиоактивные вещества обладают различными химическими свойствами, причем некоторые из этих свойств не присущи ни одному из элементов от свинца до урана. Поэтому было принято считать, что, по крайней мере, некоторые из этих активных веществ являются неустойчивыми изотопами трансурановых элементов, которые возникают из урана в результате β -распада. Предположив, что элементы 93, 94, 95 и 96 должны быть химически подобны элементам с порядковыми номерами меньшими на 18 единиц, т. е. соответствующими рению, осмию, иридию и платине, некоторые активности на основе химических свойств и отношений в цепочках распада отнесли к трансурановым элементам вплоть до элемента с порядковым номером 96. В настоящее время известно, что как ожидаемые химические свойства, так и отнесение активностей к трансурановым элементам оказались неверными, но гипотеза была столь притягательной, а другие представления были настолько невероятными, что даже критически настроенные ученые склонны были считать установленным образование трансурановых элементов. Экспериментальные и теоретические доказательства, подтверждающие эту точку зрения, были приведены в подробном обзоре Куилла [7], появившемся в 1938 г. Затруднения, связанные с такой интерпретацией, при продолжении работ привели к открытию в 1939 г. Ганом и Штрассманом [8, 9] действитель-

ной природы этого процесса — деления тяжелых ядер под действием нейтронов на два ядра среднего атомного веса. Обзор по открытию деления ядер и по первым работам над продуктами деления был написан Тарнером [10]. Лишь после выяснения природы множества активностей, образующихся при бомбардировке, появилась возможность открытия и исследования действительных трансурановых элементов.

ИЗОТОПЫ ПЛУТОНИЯ

В табл. 33 дана сводка известных радиоактивных свойств отдельных изотопов плутония, которая может служить основой при их последующем рассмотрении. Энергии β -распада в этой таблице оценены по замкнутым циклам распада и путем рассмотрения поверхности энергии в области тяжелых ядер.

Плутоний-243. Салливен, Пайл, Стадиер, Филдс и Меннинг [11] в химически очищенном образце облученного нейтронами плутония, содержащего Pu^{242} (см. ниже), обнаружили активность с периодом полураспада $5,0 \pm 0,2$ часа, которую они приписали Pu^{243} . Последующие исследования Томпсона, Стрита, Гиорсо и Рейнольдса [12] и О'Келли [13] подтвердили, что эта активность относится к изотопу плутония с массовым числом 243. При первоначальном исследовании этого изотопа [11] был использован образец Pu^{239} , подвергнутый длительному нейтронному облучению. Помимо Pu^{239} , в этом образце при масс-спектрометрической проверке [14] обнаружены измеримые количества Pu^{240} , Pu^{241} и Pu^{242} . Активность с периодом полураспада 5 час., возникавшая при облучении этого образца в аргонском реакторе на тяжелой воде, оставалась с плутониевой фракцией при повторных химических очистках. В образцах Pu^{239} , содержащих ничтожные количества изотопов плутония с большими атомными весами и подвергнутых такому же облучению и такой же очистке, не обнаружено никаких признаков пятчасовой активности. Измерения, проведенные в дальнейшем с большей точностью [15], дали для периода полураспада значение $4,98 \pm 0,02$ часа.

Энергия β -частиц была определена методом поглощения [11], при этом получилось значение, примерно равное 0,5 Мэв. Измерения при помощи β -спектрометра дали вначале значение 0,4 Мэв [12 и 13], а в дальнейшем — более точное значение 0,56 Мэв [15]. Сообщалось также о наличии γ -лучей с энергией 0,095 и 0,12 Мэв [12, 13] и 0,085 Мэв и, возможно, 0,092, 0,107 и 0,160 Мэв [15]. Эти результаты находятся в хорошем согласии с ожидаемой энергией распада, поэтому для нее в табл. 33 указана величина 0,56 Мэв.

Масс-спектрометрическими измерениями количеств Pu^{242} и Am^{243} в сильно облученных образцах плутония определено поперечное сечение для реакции $\text{Pu}^{242}(n, \gamma)\text{Pu}^{243}$ на медленных нейтронах [12, 13]. Полученное значение $100 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ является весьма грубым из-за больших ошибок в оценке нейтронного потока, точность же измерений Салливена и сотрудников [11] тоже очень невелика ($100 \pm 50 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$), так как возникает неопределенность порядка 50% при масс-спектрометрическом определении малых количеств Pu^{242} в образце.

Плутоний-242. Томпсон, Стрит, Гиорсо и Рейнольдс [16] впервые наблюдали изотоп Pu^{242} при масс-спектрометрическом анализе плутония, подвергнутого нейтронному облучению. Однако его содержание было недостаточным для установления его радиоактивных свойств. Предпочтение было оказано использованию ветви электронного захвата при распаде Am^{242m} [17], образующегося при сильноном нейтронном облучении образца Am^{241} . В плутониевой фракции, выделенной из такого образца

Радиоактивные свойства изотопов плутония

Массовое число	Период полураспада	Характер распада и излучения	Энергия, Мэв	Установленная энергия β -распада, Мэв	Способ образования
232	36 ± 2 мин.	Электронный захват ($\leq 98\%$) α ($\geq 2\%$)	6,58	1,0 (эл. захв.)	$U^{235} (\alpha, 7n)$
234	$9,0 \pm 0,5$ час.	Электронный захват ($\sim 96\%$) α ($\sim 4\%$) Рентгеновские лучи нептуния	6,19	0,5 (эл. захв.)	$U^{233} (\alpha, 5n)$ $U^{233} (\alpha, 3n)$ $U^{235} (\alpha, 5n)$ $Sm^{238} \alpha$ -распад
235	26 ± 2 мин.	Электронный захват α ($\sim 0,0029\%$), Рентгеновские L-лучи	5,85	1,15 (эл. захв.)	$U^{233} (\alpha, 2n)$ $U^{235} (\alpha, 4n)$
236	$2,7 \pm 0,3$ лет	α γ	5,75 0,045	Устойчивый	$U^{235} (\alpha, 3n)$ $Np^{237} (d, 3n)$ $Np^{237} (\alpha, p, 4n)$ и (или) Np^{237} ($\alpha, 5n$) Am^{236} (эл. захв.) $Sm^{240} \alpha$ -распад $Np^{236} \beta^-$ -распад $U^{238} (\alpha, n)$ $U^{238} (\alpha, 6n)$ $Np^{237} (d, 2n)$ $U^{235} (\alpha, 2n)$ $U^{238} (\alpha, 5n)$
237	~ 40 суток	Электронный захват Нет γ Рентгеновские K- и L-лучи нептуния Электроны конверсии		0,2 (эл. захв.)	
238	$89,59 \pm 0,37$ лет	α γ Электроны конверсии	5,495 (76%); 5,453 (24%); 5,351 (0,15%); 0,044; 0,101; 0,149	Устойчивый	$Np^{238} \beta^-$ -распад $U^{238} (\alpha, 4n)$ $U^{235} (\alpha, n)$ $Np^{237} (d, n)$ $Sm^{242} \alpha$ -распад
239	$24,360 \pm 100$ лет	α γ Рентгеновские K- и L-лучи урана Электроны конверсии	5,150 (69%); 5,137 (13%); 5,100 (18%); 0,384; 0,124; 0,100; 0,0385; 0,0520	Устойчивый	$Np^{239} \beta^-$ -распад $U^{238} (\alpha, 3n)$ $Pu^{238} (n, \gamma)$

Продолжение табл. 33

Мас- совое число	Период полураспада	Характер распада и излучения	Энергия, Мэв	Установленная энергия β-распада, Мэв	Способ образования
239 ^m	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-9}$ сек.	γ	0,276; 0,227; 0,210; 0,067; 0,049		Np ²³⁹ β-распад
240	6600 лет	α	5,162 (76%); 5,118 (24%); 5,014 (0,1%)	Устойчивый	Pu ²³⁹ (n, γ) U ²³⁸ (α, 2n)
		γ	0,047		U ²³⁸ (α, pn) Np ²⁴⁰ β-распад (?)
241	13,0 ± 0,2 лет	β ⁻ (> 99%) α (5 · 10 ⁻⁸ %)	0,0205 4,893 (75%); 4,848 (25%); 0,100 (17%); 0,145 (83%)	0,0205 (β ⁻)	Pu ²⁴⁰ (n, γ) U ²³⁸ (α, n)
		γ (~ 0,10 ⁻³ %)	0,145 (83%)		
242	~ 9 · 10 ⁵ лет	α	4,898 (80%); 4,854 (20%)	Устойчивый	Pu ²⁴¹ (n, γ) Am ^{242m} (эл. захв.)
243	4,98 ± 0,02 час.	β ⁻ γ	0,56 0,085; 0,092; 0,107; 0,160	0,56 (β ⁻)	Pu ²⁴² (n, γ)

и подвергнутой масс-спектрометрическому анализу, обнаруживается около 50 % (вес.) Pu²⁴² и около 50 % (вес.) Pu²³⁸. Анализ α-импульсов [16] этого плутония показывает наличие α-частиц с энергией 4,88 Мэв в количестве, приблизительно соответствующем периоду полураспада 5 · 10⁵ лет для Pu²⁴². Исследования с магнитным спектрометром, проведенные Азаро [18], обнаружили две α-группы в 4,898 Мэв (80%) и 4,854 Мэв (20%), соответствующие периоду полураспада 9 · 10⁵ лет. Эти значения энергии и периода полураспада хорошо согласуются с величинами, предсказанными на основе систематики α-распада [19], а рассмотрение поверхности энергии в этой области показывает, что Pu²⁴² должен быть β-стабильным. Ингрэм и Гесс [14] тоже наблюдали Pu²⁴² при масс-спектрометрическом исследовании сильно облученного плутония.

Весьма скудны сведения о поперечном сечении образования Pu²⁴² по реакции Pu²⁴¹(n, γ)Pu²⁴² на медленных нейтронах. Предварительные эксперименты [20] дали значения от 200 · 10⁻²⁴ до 400 · 10⁻²⁴ см². В дальнейшем, но также очень приближенно, было получено значение около 250 · 10⁻²⁴ см². Это значение было получено в результате одного масс-спектрометрического анализа [16] облученного нейтронами образца Pu²³⁹ на Pu²⁴⁰, Pu²⁴¹ и Pu²⁴², хотя другие измерения, о которых сообщили Стадиер, Айзенга, Салливен, Бентли, Мех и Меннинг, проведенные подобным путем позднее, дали значение приблизительно от 350 · 10⁻²⁴ до 400 · 10⁻²⁴ см². Большая неопределенность в этой величине связана с тем, что нейтронный поток не измерен достаточно точно ни по интенсивности, ни по распределению по энергиям. Поперечное сечение для реакции Pu²⁴²(n, γ)Pu²⁴³ на медленных нейтронах, как указывалось выше, приблизительно равно 100 · 10⁻²⁴ см².

Плутоний-241. Проведенное Сиборгом, Джеймсом, Морганом и Гиорсо [21—23] исследование плутония, подвергнутого сильному нейтронному облучению, привело к открытию α-активностей, связанных

с Am^{241} и Cm^{242} . Было сделано предположение, что в цепочке реакций, приводящих к указанным активностям, образуется по реакции $\text{Pu}^{240}(\alpha, \gamma)\text{Pu}^{241}$ промежуточный продукт, β -активный Pu^{241} . Последующие эксперименты показали, что активность, связанная с Am^{241} , продолжает накапливаться в образцах облученного плутония после их очистки, что указывает на большой период полураспада материнского Pu^{241} . Наблюдение над скоростью накопления Am^{241} в различных образцах плутония привело для периода полураспада Pu^{241} к предварительному значению 10 лет по отношению к испусканию отрицательных β -частиц [21]. Дальнейшие исследования, при которых изотопический состав облученного плутония определялся масс-спектрографически и были использованы наиболее точные величины периода полураспада Am^{241} , привели к лучшим значениям для периода полураспада Pu^{241} : 14 ± 1 год [16] и $13,0 \pm 0,2$ года [24].

Установлено, что эта экстрагируемая α -активность, связанная с Am^{241} , накапливается во всех образцах плутония, полученного в реакторе, в результате последовательного захвата нейтронов, приводящего к образованию Pu^{241} . Правильность приведенной выше интерпретации подтверждается тем, что накапливаемая удельная активность в плутонии растет примерно пропорционально квадрату концентрации плутония (Pu^{239}), чего и следовало ожидать для продукта, получающегося из U^{238} путем последовательного трехкратного захвата нейтронов.

В образцах плутония, подвергнутых очень интенсивному нейтронному облучению, наблюдались [21] электроны малой энергии, которые были истолкованы как β -частицы Pu^{241} . В первых работах [21] их максимальная энергия оценивалась в 20 Кэв. Наблюдение β -частиц Pu^{241} в первых экспериментах затруднялось их малой энергией, наложением интенсивного α -излучения, а также электронов конверсии и электронов Оже, сопровождающих распад Pu^{239} , содержащегося в значительно большем количестве. Позднее Фридман, Вагнер и Энгелькемейр [25] на основе экспериментов с дуилиновым β -спектрометром привели в качестве верхней границы для энергии значение 20,5 Кэв, а построенный ими график Кюри показывает форму дозволенного перехода с максимальной энергией 14 Кэв.

Изотоп Pu^{241} получался также в циклотроне [21] по реакции $\text{U}^{238}(\alpha, n)\text{Pu}^{241}$. Изменение поперечного сечения с энергией происходило так, как это и должно было быть для реакции типа (α, n) .

Наряду с β -распадом Pu^{241} подвергается α -распаду; явление это наблюдалось Кохманом, Свартаутом и Салливаном [26], а также Сиборгом, Джеймсом и Морганом [21], которые выделили и идентифицировали продукт распада Pu^{241} (U^{237}) из плутония, подвергнутого интенсивному нейтронному облучению. Томпсон, Стрит, Гиорсо и Рейнольдс [16] при помощи импульсного анализатора наблюдали в облученном нейтронами плутонии малоинтенсивную группу α -частиц с энергией $4,91 \pm 0,03$ Мэв. Количество α -частиц с такой энергией соответствовало ожидаемому количеству Pu^{241} . По интенсивности его α -излучения и изотопической концентрации можно было грубо установить парциальный период полураспада по отношению к α -распаду (около 0,003%), равный $4 \cdot 10^5$ лет, что хорошо согласуется с систематикой α -радиоактивности [19]. При помощи магнитного α -спектрометра Азаро [18] установил наличие у Pu^{241} двух групп α -частиц с энергией 4,893 Мэв (75%) и 4,848 Мэв (25%). Он оценил, что ветвь α -распада составляет 0,005%. При помощи сцинтилляционного спектрометра Фридман, Вагнер и Энгелькемейр [25] обнаружили электромагнитное излучение с энергией квантов 0,100 и 0,145 Мэв в отношении, примерно равном 100 : 20. Излучение с энергией

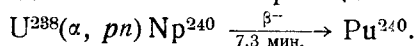
0,100 Мэв составляет приблизительно $1 \cdot 10^{-3} \%$ по отношению к β -излучению.

В этом разделе уже приводилось предварительное значение $250 \cdot 10^{-24} - 400 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ для эффективного поперечного сечения реакции $\text{Pu}^{241}(n, \gamma)\text{Pu}^{242}$ под действием медленных нейтронов. На основе теории деления Бора и Уиллера [27] можно ожидать, что Pu^{241} делится на медленных нейтронах. Прямая экспериментальная проверка на образцах, полученных масс-спектрографически, согласно частному сообщению Томпсона, Стрита, Гиорсо и Рейнольдса, дала для эффективного поперечного сечения деления Pu^{241} приближенное значение от $500 \cdot 10^{-24}$ до $1000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, а другие косвенные измерения и расчеты [20] показывают, что поперечное сечение деления приблизительно равно $1000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Плутоний-240. Первым прямым доказательством присутствия Pu^{240} в образцах Pu^{239} , подвергнутых сильному нейтронному облучению, было обнаружение самопроизвольного деления (с периодом полураспада $1,2 \cdot 10^{11}$ лет [28]), причем удельная активность деления оказалась пропорциональной дозе нейтронного облучения. Из этого можно было сделать заключение, что изотоп, подвергающийся спонтанному делению, является плутонием-240, образующимся по реакции $\text{Pu}^{239}(n, \gamma)\text{Pu}^{240}$, что и подтвердилось при последовательных измерениях многих образцов [29, 30]. Масс-спектрографический анализ [31—33] также показал присутствие плутония-240 в образцах Pu^{239} , подвергнутых нейтронному облучению.

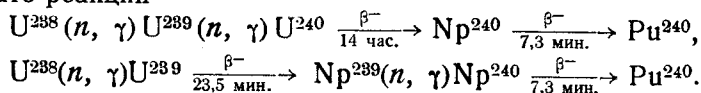
В результате прямого сопоставления удельной активности и масс-спектрографического анализа нескольких образцов плутония, подвергнутых сильному нейтронному облучению, в самых старых работах для периода полураспада Pu^{240} было получено значение 6240 ± 120 лет [34, 35]. По первым измерениям Гекстра [36, 37] получалась меньшая скорость возрастания удельной активности с увеличением дозы нейтронного облучения, чем у Вестрама, Хиндмена и Григли [34], т. е. у него получался больший период полураспада для Pu^{240} . Фарвелл, Робертс, Спано и Валь [38] сообщили о том, что на основе подобных измерений для периода полураспада они получили значение 6300 лет. При более поздних измерениях такого же типа Кенингем, Томпсон и Гиорсо [39] установили значение 6650 ± 150 лет, а Воллмен [40] нашел значение 6760 лет. Еще при одном определении [41], основанном на измерении скорости накопления дочерних изотопов урана U^{236} (и U^{235}) из образцов плутония, содержащих Pu^{240} (и Pu^{239}) для периода полураспада Pu^{240} , получено значение 6580 ± 40 лет (для Pu^{239} принят период полураспада 24 410 лет). В табл. 33 в качестве «лучшего» значения выбрана величина 6600 лет.

При бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 Мэв Джеймс, Флорин, Гопкинс и Гиорсо [42] наблюдали возникновение α -активности; ее можно было приписать Pu^{240} , который образуется по реакции $\text{U}^{238}(\alpha, 2n)\text{Pu}^{240}$ и предположительно по реакции



Эти α -частицы обладали энергией, трудно различимой от энергии α -частиц Pu^{239} , но число актов деления, вызванных нейтронами в делительной камере, не соответствовало чистому Pu^{239} .

Часть плутония-240, наблюдаемая в урановых реакторах, возникает в результате реакций



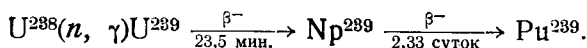
Первую цепочку наблюдали Гайд и Стадьер [43], производившие эксперименты с целью открыть U^{240} и Np^{240} . Используя эту цепочку реакций, можно получить почти изотопически чистый Pu^{240} , произведя в надлежащее время после нейтронного облучения очистку урана и отделение образовавшегося Pu^{240} . Вторая цепочка реакций специально никогда не наблюдалась, но в какой-то степени она несомненно существует.

В образце, содержащем как Pu^{239} , так и Pu^{240} , ширина пика кривой при анализе α -импульсов [16] указывала на то, что разность в энергии α -частиц Pu^{239} и Pu^{240} должна быть меньше 20 Кэв, при этом для главной группы α -частиц Pu^{240} энергия должна иметь значение $5,15 \pm 0,02$ Мэв. Азаро и Перльман [44] при помощи спектрометра обнаружили главную группу с энергией $5,162 \pm 0,004$ Мэв (76%) и меньшую группу 5,118 Мэв (24%). Азаро [18] наблюдал также третью группу с энергией 5,014 Мэв, которая составляет 0,1% в эмиссии α -частиц. Фридман, Вагнер, Энгелькемейр [25] в результате исследований, проведенных со спектрометром с тонкой линзой, со сцинтилляционным спектрометром и пропорциональным счетчиком, показали, что α -распаду Pu^{240} сопутствует γ -квант с энергией 47 Кэв (что соответствует энергиям α -частиц).

Плутоний-239. Мак-Миллан и Эбельсон [45] нашли, что Np^{239} , образующийся при β -распаде U^{239} , оказался β -активным и, в свою очередь, должен превращаться в Pu^{239} . Однако они не в состоянии были обнаружить α -активность, и поэтому пришли к выводу, что если при этом испускаются α -частицы, то период полураспада по отношению к α -распаду превышает 1 000 000 лет. Позднее было показано, что из-за недостаточно точных методов обнаружения α -частиц этот предел завышен.

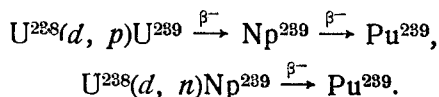
После открытия Pu^{238} (см. стр. 172 и сл.) Кеннеди, Сиборг, Серге и Валь [46] нашли Pu^{239} как продукт распада Np^{239} . Примерно из одного килограмма уранилнитрата, подвергнутого нейтронному облучению в 60-дюймовом циклотроне (Беркли), было выделено около 0,5 мкг Pu^{239} . Вес плутония был оценен по количеству распавшегося нептуния. По наблюдавшейся α -активности период полураспада грубо оценили соответствующим значению 30 000 лет. Установлено [46, 47], что этот изотоп подвергается делению под действием медленных нейтронов несколько лучше, чем U^{235} .

Наиболее важной цепочкой реакций, при которой образуется Pu^{239} , является



Она используется как при его производстве в цепных ядерных реакторах, так и при циклотронной бомбардировке, при помощи которой Pu^{239} и был открыт [46]. При получении плутония образуются небольшие количества других его изотопов в результате нескольких побочных реакций (см. стр. 179 и сл.).

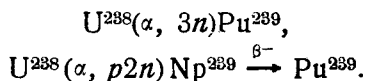
Изотоп Pu^{239} образуется [48] при бомбардировке урана дейтронами в результате реакций



Эти реакции наблюдались в циклотроне при энергиях дейтронов, превосходивших 8 Мэв, а выход из толстой мишени возрастал с энергией дейтронов, по крайней мере, вплоть до 20 Мэв [42, 49]. По аналогии с бомбардировкой других элементов весьма вероятно, что из этих двух

реакций большую роль играет первая (реакция Оппенгеймера — Филлипса).

Pu^{239} образуется также под действием ионов гелия большой энергии (40 Мэв) на уран [42] в результате реакций



Для образования Pu^{239} по реакции $\text{Pu}^{238}(n, \gamma)\text{Pu}^{239}$ измерялось эффективное поперечное сечение для медленных (реакторных) нейтронов и были получены значения [50] от 180 до $370 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. По более поздним измерениям [51], это поперечное сечение равно $(455 \pm 50) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Значительные усилия были приложены для определения периода полураспада Pu^{239} . Старое значение 30 000 лет, полученное полностью радиоактивными методами, из-за сложности излучения Np^{239} было весьма приближенным. Позднее уточнением этого метода [52] получено значение 23 000 лет. При этом уточнении α -активность Pu^{239} сравнивалась с соответствующей β -активностью его предшественника U^{239} , излучение которого является более простым, чем у Np^{239} , и может быть легко расшифровано [52—55].

Первое точное значение периода полураспада было получено из опытов Кеннингема и Вернера [56, 57], которые определили удельную α -активность взвешиванием чистого соединения Pu^{239} и счетом его α -частиц. Это были первые эксперименты по выделению плутония и получению весовых количеств искусственного элемента.

Несмотря на небольшое количество вещества — порядка 100 мкг, — бывшее в распоряжении исследователей, точность взвешивания и отбора аликвотных проб по объему были столь большими, что ограничение точности в этих экспериментах определялось эффективностью счетчиков α -частиц (отношение числа импульсов счетного устройства к числу распадов). Эта величина необходима для перевода наблюдаемого числа импульсов α -частиц в абсолютное число распадов. Экспериментальные работы Кеннингема, Гиорсо и Хиндмена [58] и теоретические расчеты Кроуфорда [59] привели к открытию, что эффективность плоскопараллельной ионизационной камеры вследствие рассеяния некоторой доли α -частиц от материала подложки может быть больше чем 50%. Первые измерения удельной активности были ошибочными, так как предполагалось, что эффективность счетной камеры находится в пределах 47—50%, в то время как тщательные измерения [58] показали, что эффективность счета для крайне тонкого образца Pu^{239} на плоской платиновой пластинке в плоскопараллельной счетной ионизационной камере, наполненной воздухом, равна примерно 52%. Однако большинство частиц, рассеянных в обратном направлении, вылетает из пластинки под малыми углами, а расчеты показывают, что частицы, рассеянные в обратном направлении, повидимому, вовсе не вылетают перпендикулярно к плоскости пластинки. Следовательно, в счетчике с малым телесным углом, в котором считаются лишь частицы, проходящие эвакуированную коллимирующую трубочку, смонтированную перпендикулярно к плоскости образца, эффективность счета совпадает с геометрическим телесным углом и может быть вычислена в результате тщательных геометрических обмеров. Такие счетчики были использованы для калибровки при точных измерениях удельной активности.

Опыты со взвешиванием, проведенные Кеннингемом и сотрудниками [56—58], дали значение для периода полураспада 24 300 лет. Тщательные измерения [34] дали значение $24\,400 \pm 70$ лет; Фарвел, Робертс.

Спано и Валь [38] также получили значение 24 400 лет. Калориметрические измерения Джонса и Стаута [60] дали значение $24\,110 \pm 240$ лет (для энергии α -распада было принято значение 5,23 Мэв). Последнее, и вероятно наиболее точное, определение, сделанное Воллменом [40], дало значение $24\,360 \pm 100$ лет.

Пробег главной группы α -частиц был измерен рядом исследователей [46, 61—64]. Наилучшим значением [62] средней длины пробега в воздухе при нормальных условиях (15° и атмосферном давлении) оказывается 3,68 см, что соответствует энергии 5,15 Мэв. При помощи ионизационной камеры Джессе и Форстат [65] получили величину 5,137 Мэв, а Креншау и Харвей [66] — $5,159 \pm 0,005$ Мэв. При помощи магнитного α -спектрометра (используя в качестве эталона группу α -частиц Bi^{212} с энергией 6,089 Мэв) Розенблюм, Валадарес и Гольдшмидт [67] нашли главную группу α -частиц с энергией 5,147 Мэв и подгруппу, энергия которой меньше на 50 Кэв. Подгруппа по интенсивности составляет 30% от главной. Тем же методом Азаро и Перльман [44] нашли, что энергия главной группы равна $5,150 \pm 0,004$ Мэв (69%), а энергия других групп меньше на 13 ± 1 Кэв (13%) и 50 Кэв (18%); эти группы хорошо согласуются с γ -лучами с энергией 35 и 50 Кэв (см. ниже). Конжо и Нагаир [68] при помощи калиброванной ионизационной камеры дали для главной группы значение $5,134 \pm 0,015$ Мэв.

Установлено, что Pu^{239} испускает электромагнитное излучение и электроны малой энергии [69—71]. В состав электромагнитного излучения входят характеристические рентгеновские K - и L -лучи урана и γ -лучи с энергией 0,4 Мэв и ниже. Наиболее жесткое γ -излучение испускается примерно в отношении 10^{-4} к числу распадов, а рентгеновские лучи примерно в отношении от 10^{-2} до 10^{-1} к числу распадов. Электроны очень мягкие и, вероятно, являются электронами внутренней конверсии и электронами Оже. При помощи фотоэмульсии [72] обнаружены электроны конверсии, соответствующие γ -квантам с энергией 50 Кэв, а также электроны с энергией 100 Кэв (0,1—1%). Тем же методом по электронам конверсии Дюнлевей и Сиборг [73] обнаружили γ -кванты с энергией 35 и 50 Кэв (0,12 кванта на один α -распад) и электроны конверсии в 100 Кэв (0,5%), которые возникают при конверсии либо в L -, либо в K -оболочке (т. е. γ -кванты с энергией либо 120, либо 200 Кэв). Вест, Доусон и Мейндлберг [74, 75] при помощи пропорционального счетчика обнаружили соответствующие неконвертированные γ -лучи с энергией $52,0 \pm 0,3$ Кэв ($7 \cdot 10^{-5}$ квантов на α -частицу) и $38,5 \pm 0,4$ Кэв ($2 \cdot 10^{-5}$ кванта на α -частицу). Фридман, Вагнер и Энгелькемейр [25] по электронам конверсии и измерениям со сцинтилляционным спектрометром приписали α -распаду Pu^{239} γ -лучи с энергией 39, 53,1, 100, 124 и 384 Кэв. Отношение рентгеновского L -излучения к последним четырем компонентам соответствует примерно $100 : 0,56 : 0,25 : 0,14 : 0,08$. Эти исследователи [25, 74, 75], так же как Израель [76], производили измерения с достаточной точностью, чтобы приписать рентгеновские L -лучи продукту распада плутония — урану. Как на основе экспериментальных данных, так и на основе теоретического рассмотрения представляется вполне определенным, что Pu^{239} устойчив по отношению к β -распаду. Азаро и Перльман [44] предложили схему распада, представленную на рис. 17. Период полураспада указывает на некоторый запрет для α -распада, как и можно было ожидать для четно-нечетного ядра [19], причем сложный α -спектр характерен для таких ядер.

Подтвердились и уточнены первоначальные наблюдения [46, 47], показавшие, что Pu^{239} способен к делению под действием нейтронов и обладает эффективным поперечным сечением, сравнимым с поперечным

сечением U^{235} по отношению к нейтронам, замедленным в парафине и поглощаемым в кадмии. Средние значения поперечных сечений [77] деления и захвата для нейтронного спектра с максвелловским распределением и наиболее вероятной скоростью 2200 м/сек соответственно равны $664 \cdot 10^{-24}$ и $361 \cdot 10^{-24}$ см². Число нейтронов [77], испускаемых в одном акте деления Pu^{239} под действием теплового нейтрона, в среднем составляет $3,0 \pm 0,1$. Отчет о спектре нейтронов деления был опубликован Нересоном [78]. Более детальное рассмотрение работ по нейтронным свойствам Pu^{239} выходит за рамки этой главы.

Наблюдая запаздывающие совпадения [79] между γ -лучами и β -распадом Np^{239} , установили, что Pu^{239} обладает короткоживущим изомерным состоянием $[(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ сек.], из которого испускаются γ -кванты с энергией 0,276, 0,227 и 0,210 Мэв.

Изотоп Pu^{239} подвергается самопроизвольному делению со скоростью приблизительно 35 делений на 1 г/час [28, 80], что соответствует для этого типа превращения периоду полураспада $6 \cdot 10^{15}$ лет. Измерен порог фотоделения, который оказался равным $5,31 \pm 0,27$ Мэв [81].

С практической точки зрения Pu^{239} является наиболее интересным изотопом плутония. Pu^{239} играет особенно важную роль при освобождении ядерной энергии, так как он подвергается делению под действием нейтронов небольшой энергии и может быть получен в значительных количествах в урановых самоподдерживающихся

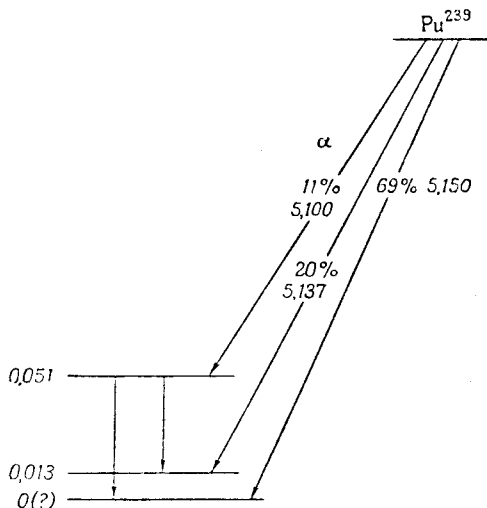
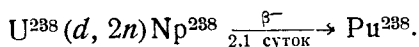


Рис. 17. Предложенная схема распада Pu^{239} . Энергии указаны в миллионах электронвольт.

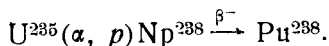
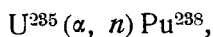
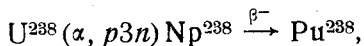
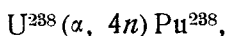
цепных ядерных реакторах. В связи с доступностью макроколичеств Pu^{239} оказалось возможным провести гораздо более обширное и разностороннее изучение этого элемента по сравнению с тем, что может дать индикаторная техника. Следовательно, большая часть наших сведений о химических, металлургических и физических свойствах этого элемента была получена при помощи этого изотопа (см. гл. 8 и 10). Плутоний-239 играет также большую роль как промежуточный материал при искусственном получении ряда изотопов; об этом будет сообщено в других разделах этой главы.

Плутоний-238. Вследствие первоначальной неудачи [45] в обнаружении Pu^{239} , который должен был возникнуть при β -распаде Np^{239} , Сиборг, Мак-Миллан, Валь и Кеннеди [48, 82—84] подвергли уран бомбардировке в циклотроне дейтронами с энергией 14 Мэв. Наблюдалась α -активность, которая по своему химическому поведению отличается от всех элементов с порядковыми номерами от 1 до 93 и накапливается при β -распаде нептуния с периодом полураспада 2,1 суток. Эти факты в сочетании с химическими свойствами показали, что активность связана с изотопом элемента 94. При бомбардировке U^{238} , обогащенного U^{235} , можно было заметить, что выход элемента 94 пропорционален содержанию U^{238} [85]. Последнее обстоятельство в сочетании с зависимостью выхода от энергии дейтронов [49] позволило приписать этому изо-

топу определенное массовое число. Реакция, которая приводит к появлению этой активности, становится заметной не при 8 Мэв, а при 12 Мэв [49], и ее выход растет, по крайней мере, вплоть до энергии 20 Мэв [42]. Указанный выше порог больше, чем для реакций (d, p) и (d, n) , и соответствует величине, которую можно было ожидать для реакции $(d, 2n)$. Поэтому этот изотоп должен быть Pu^{238} и цепочка реакций должна быть такой:

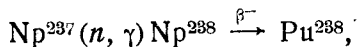


Последующие эксперименты [42] показали, что Pu^{238} образуется при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 Мэв:



То, что все эти реакции имеют место, было подтверждено химическим отделением как плутониевой, так и нептуниевой фракций в сочетании с использованием мишеней, обогащенных отдельными изотопами урана.

Этот изотоп образуется также в результате нейтронного захвата Np^{237} [86—89]



что приводит к образованию заметных количеств этого изотопа в ядерных реакторах и открывает путь к получению почти изотопически чистого Pu^{238} .

Первые определения периода полураспада Pu^{238} по его активности, возникающей при распаде измеренного количества Np^{238} , дали значение в пределах 30—50 лет [48, 85]. Эти определения усложнялись тем, что нептуний был изготовлен путем дейтронной бомбардировки урана и поэтому содержал значительное количество 2,3-суточного Np^{239} , что затрудняло определение количества Np^{238} . Джеффи и Магнуссон [86] определили период полураспада Pu^{238} , по существу, этим же методом, используя, однако, возможность получения Np^{238} , свободного от Np^{239} при облучении нейтронами изотопа Np^{237} . Результатом этого измерения было предварительное значение периода полураспада 56 лет, в дальнейшем исправленное [90] на 77 лет. Эксперименты, в которых наблюдался непосредственно распад Pu^{238} в течение нескольких лет [91], дали значение 90 ± 10 лет. Позднее Джеффи и Лернер [92] измерили период полураспада, используя Pu^{238} , приготовленный таким же путем. Средневзвешенное значение периода полураспада для четырех образцов, за распадом которых наблюдали в течение 31 месяца, оказалось равным $89,59 \pm 0,37$ лет, и это, несомненно, наилучшее значение. Сиборг, Джеймс и Гиорсо [22] исследовали Pu^{238} , возникающий при распаде Sm^{242} , и получили для периода полураспада Pu^{238} значение 92 года (при условии 150-суточного периода полураспада для Sm^{242}) и соответственно 99 лет (если принять для Sm^{242} более точное значение 162 суток). Энергия α -частиц Pu^{238} определялась рядом исследователей [48, 62, 64, 65, 93]. Чемберлен с сотрудниками [62] нашел пробег равным 4,08 см, что соответствует энергии 5,51 Мэв. Более позднее определение [64] привело к значению пробега 4,04 см, т. е. к энергии, равной 5,47 Мэв. Азаро и Перльман [18, 44] при помощи магнитного спектрометра установили, что

главная группа α -частиц обладает энергией $5,495 \pm 0,012$ (76%), а другие группы имеют энергию на 42 Кэв (24%) и на 144 Кэв (0,15%) меньшую. О'Келли [13] при помощи β -спектрометра обнаружил электроны конверсии, соответствующие γ -квантам с энергией 45—48 Кэв, что подтверждает сложность α -спектра. Измерения поглощения, приведенные Ридом [94], показали наличие γ -лучей с энергией 42 Кэв (0,4%) и около 170 Кэв. При помощи фотоэмюльсий Дюнлейв и Сиборг [73] обнаружили электроны конверсии, соответствующие γ -лучам с энергией 40 Кэв. Измерения Азаро [18] со сцинтилляционным счетчиком показали наличие γ -лучей с энергией 44 Кэв ($4 \cdot 10^{-4}$ кванта на α -частицу), 101 Кэв (10^{-4} γ -кванта на α -частицу) и 149 Кэв (10^{-5} γ -кванта на α -частицу). Этот изотоп плутония несомненно устойчив по отношению к β -распаду.

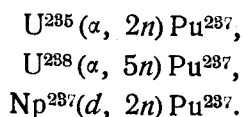
Первые измерения [29, 30] самопроизвольного деления дали значения $(7,7 \pm 1,2) \cdot 10^6$ делений на 1 г/час Pu^{238} , если принять период полураспада равным 60 годам. Поправка на действительный период полураспада, равный 90 годам, приводит к значению $(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^6$ делений на 1 г/час, что соответствует периоду полураспада по отношению к самопроизвольному делению около $3,8 \cdot 10^{10}$ лет. Более поздние измерения, проведенные Джеффи и Гиршем [95], дали значение $(4,0 \pm 0,34) \cdot 10^6$ делений на 1 г/час, если принять для Pu^{238} период полураспада 92 года, что в пределах экспериментальных ошибок совпадает с более ранними значениями.

Проведенные Осборном и Гиорсо в сильном потоке тепловых нейтронов реактора измерения делимости Pu^{238} , приготовленного нейтронным облучением Np^{237} , показали, что это ядро подвергается делению под действием тепловых нейтронов с эффективным поперечным сечением приблизительно $18 \cdot 10^{-24}$ см². Эти исследователи сообщили об этой величине как о верхней границе, так как наблюдаемые деления могли относиться и к Pu^{239} , который образуется при реакции $\text{Pu}^{238}(n, \gamma)\text{Pu}^{239}$ при условии, что эта реакция имеет поперечное сечение $1000 \cdot 10^{-24}$ см² (в действительности эта реакция, как уже было выше указано, имеет [51] поперечное сечение $455 \pm 50 \cdot 10^{-24}$ см²). Последние измерения Рида, Менинга и Бентли [50] с Pu^{238} , полученным в слабых потоках нейтронов, повидимому, подтверждают значение поперечного сечения деления Pu^{238} $18 \cdot 10^{-24}$ см². Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [96] также сообщили, что поперечное сечение деления Pu^{238} под действием медленных нейтронов равно $20 \cdot 10^{-24}$ см².

Вследствие относительно короткого периода полураспада Pu^{238} , высокой концентрации U^{238} в природном уране и большого выхода ($d, 2n$) реакции основная часть α -активности плутония, возникающей при нейтронной бомбардировке обычного природного урана, связана с Pu^{238} (вместе с Pu^{236} , образующимся из U^{235}). По этой причине Pu^{238} явился первым распознанным изотопом плутония. Выход при бомбардировке дейтронами (14 Мэв), составляющий около 40 распадов в минуту на микроампер-час [48], достаточен для образования больших активностей, поэтому в течение первых двух лет, последовавших за открытием этого элемента, Pu^{238} играл большую роль как индикатор при исследовании химических свойств плутония.

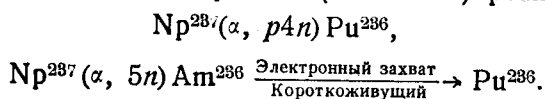
Плутоний-237. Джеймс, Флорин, Гопкинс и Гиорсо [42] обнаружили, что плутониевая фракция, полученная из природного урана, бомбардированного ионами гелия с энергией 40 Мэв, испускает заметное электромагнитное излучение с энергией, подобной характеристическим рентгеновским K- и L-лучам тяжелого элемента, указывая на наличие ядра, подвергавшегося электронному захвату. Эта активность убывает с периодом полураспада около 40 суток. При бомбардировке образцов урана,

обогащенных и обедненных ураном ^{235}U , установлено, что хотя эта активность и возникает главным образом за счет ^{235}U , присутствующего в мишени, но в какой-то небольшой мере она появляется и за счет ^{238}U . Эта же активность была получена позднее при действии дейтронов [97] с энергией 20 Мэв на Np^{237} , но не была обнаружена при бомбардировке ^{233}U ионами гелия [98]. В нептунии, выделенном из выдержанного образца, содержавшего эту активность, активности, связанной с Np^{235} (веществом, испускающим с периодом полураспада 410 суток рентгеновские лучи), обнаружено не было, что свидетельствует [42] о том, что 40-суточный плутоний не может быть Pu^{235} . Следовательно, можно полагать, что эта активность относится к реакциям



Никаких α -частиц, связанных с 40-суточным изотопом, обнаружить не удалось. Согласно систематике α -излучающих ядер [19], выход α -частиц должен быть очень небольшим, а их энергия должна быть очень близка к энергии α -частиц плутония-238, который присутствовал до сих пор во всех образцах, содержащих 40-суточную рентгеновскую активность, и препятствовал разрешению этих α -частиц при помощи ионизационной камеры. Несомненно, что ядерное γ -излучение также отсутствует. Вполне возможно, что рентгеновское излучение сопровождается изомерный переход, а не электронный захват.

Плутоний-236. Джеймс, Флорин, Гопкинс и Гиорсо [42] в плутониевой фракции, полученной из природного урана, бомбардированного ионами гелия с энергией 40 Мэв, наблюдали группу α -частиц с пробегом 4,35 см (5,75 Мэв). Эта группа, как уже известно в настоящее время, относится к Pu^{236} , который образуется при реакции $^{235}\text{U}(\alpha, 3n)\text{Pu}^{236}$. То, что это основная реакция, подтверждается относительным выходом ее для мишеней, обогащенных и обедненных ^{235}U , однако также имеется указание на наличие дополнительной реакции $^{238}\text{U}(\alpha, 6n)\text{Pu}^{236}$. Работы, проведенные в дальнейшем, показали, что Pu^{236} образуется при бомбардировке Np^{237} дейтронами с энергией 20 Мэв [97] в результате реакции $\text{Np}^{237}(d, 3n)\text{Pu}^{236}$ и при бомбардировке ионами гелия с энергией 40 Мэв [97] в результате одной из следующих (или обеих) реакций:



Если вторая реакция происходит, период полураспада должен быть меньше одного дня (как и можно было ожидать), поскольку не обнаруживается накопления Pu^{236} в америциевой фракции через несколько суток после бомбардировки. Pu^{236} , образовавшийся в результате реакции $^{233}\text{U}(\alpha, n)\text{Pu}^{236}$, обнаружен также среди продуктов бомбардировки ^{233}U ионами гелия [98, 99]. Методом фотоэмюльсий [73] обнаружены электроны конверсии, соответствующие γ -лучам с энергией 45 Кэв. Выход соответствует 20% от числа α -частиц, следовательно, эта часть переходов, вероятно, приводит к возбужденному состоянию дочернего ^{232}U , находящегося выше основного на 45 Кэв. За этими α -переходами следует испускание γ -лучей в очень значительной степени конвертированных.

Этот изотоп наблюдался также как продукт распада 27-суточного α -излучателя [22] Sm^{240} и 22-часового β -излучателя Np^{236} , которые образуются в результате многих реакций [42, 97, 98]. Эти реакции:

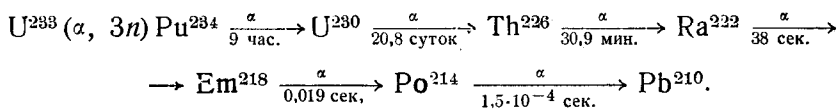
рассмотрены соответственно в гл. 11 и 13. В небольших количествах этот изотоп присутствует в плутонии, производимом в больших количествах в урановом реакторе (см. стр. 179 и сл.).

В образце плутония, содержавшем большое количество Pu^{236} после выдержки в течение некоторого времени, была обнаружена небольшая α -активность U^{232} . Этот эксперимент совершенно ясно подтверждает правильность массового числа, приписанного этому изотопу [42]. Эти данные также дают величину 70 лет для периода полураспада U^{232} .

Ход распада Pu^{236} в течение нескольких месяцев показал, что его период полураспада равен $2,7 \pm 0,3$ года [42]. Скорость самопроизвольного деления $(5,8 \pm 2) \cdot 10^7$ делений на 1 г/час соответствует периоду полураспада для этого процесса $(3,5 \pm 1) \cdot 10^9$ лет [100].

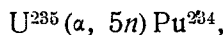
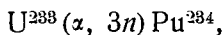
Плутоний-235. Орт и Стрит [101] установили, что при бомбардировке U^{233} ионами гелия с энергией от 28 до 30 Мэв получается максимальный относительный выход активности, приписываемой Pu^{235} , образующемуся в результате реакции $\text{U}^{233}(\alpha, 2n)\text{Pu}^{235}$. Используя бомбардировку частицами такой сравнительно невысокой энергии, можно было не только снизить выход продуктов деления, но также ограничить идентификацию активности возникающего плутония тремя изотопами: Pu^{234} , Pu^{235} и Pu^{236} . Поскольку Pu^{234} и Pu^{236} были уже известны, (26 ± 2) -минутная активность могла быть предположительно приписана Pu^{235} . Pu^{235} получался также при реакции $\text{U}^{235}(\alpha, 4n)\text{Pu}^{235}$. Излучение содержит, в первую очередь, рентгеновские L -лучи, небольшое количество более жесткого электромагнитного излучения и, возможно, небольшое число электронов конверсии с энергией, большей чем 100 Кэв. Альфа-активность с энергией $5,85 \pm 0,03$ Мэв наблюдалась в количестве, которое соответствует для этой ветви распада приблизительно 0,002%. Альфа-распад, как и следовало ожидать для четно-нечетных ядер на основе систематики α -активности, подвержен некоторому запрету [19].

Плутоний-234. При бомбардировке U^{233} ионами гелия с энергией 40 Мэв Гайд, Стадьер и Гиорсо [98] обнаружили примерно 8-часовую α -активность плутония, сопровождаемую рентгеновским излучением. Альфа-частицы обладают пробегом $4,7 \pm 0,1$ см, что соответствует энергии 6,0 Мэв, а рентгеновские лучи, повидимому, являются характеристическими лучами нептуния, которые возникают при электронном захвате. Из распадающейся плутониевой фракции Перльман, О'Коннор и Морган [99] выделили Th^{226} — α -излучающий продукт распада U^{230} примерно в количестве, которое можно было бы ожидать при распаде рассматриваемого изотопа, если бы он был Pu^{234} . Цепочка реакций такова:



Перльман с сотрудниками сообщили о периоде полураспада 8,5 часа и энергии α -частиц $6,2 \pm 0,1$ Мэв.

Орт [101] и Стрит получили Pu^{234} в результате реакций



причем для первой реакции был использован 60-дюймовый, а для второй 184-дюймовый циклотрон. Плутониевые фракции для этих реакций были выделены химическими методами, а энергия α -частиц была определена при помощи импульсного анализатора путем сравнения со стан-

дартом известной энергии и оказалась равной $6,19 \pm 0,01$ Мэв. По последующей убыли α -пика нашли период полураспада $9,0 \pm 0,5$ часа.

Альтернативный вид распада, т. е. электронный захват, должен приводить к образованию 4,40-суточного Np^{234} , который и был обнаружен [99, 101]. Pu^{234} обнаружен также как продукт распада [102] Sm^{238} . Наиболее точная оценка [101] отношения ветвей распада — это 25 актов электронного захвата на один α -распад, что дает для парциального периода полураспада по отношению к α -распаду приблизительно 10 суток в хорошем согласии с тем, что можно ожидать для четно-четного ядра [19].

Плутоний-232. Орт [101] и Стрит в плутониевой фракции U^{235} , бомбардированного ионами гелия с энергией 150 Мэв, впервые обнаружили 20—30-минутную α -активность. Они приписали эту активность Pu^{232} , образуемому при реакции $\text{U}^{235}(\alpha, 7n)\text{Pu}^{232}$. Эта активность получалась также при реакции $\text{U}^{233}(\alpha, 5n)\text{Pu}^{232}$, но этот метод применялся редко из-за большой удельной активности U^{233} . Бомбардировка при различных энергиях показывает, что максимум наблюдается при энергии ионов гелия 100 Мэв и эксперименты при этой энергии дают для периода полураспада значение 36 ± 2 мин.

Уран отделяли от плутониевой фракции, и было установлено, что он распадается с периодом полураспада урана-228 (9 мин.), чем подтверждается, таким образом, приписанное изотопу плутония массовое число. Идентификация была дополнена измерением энергии α -частиц U^{228} и продуктов его распада при помощи импульсного анализатора.

Энергия α -частиц Pu^{232} оказалась равной 6,58 Мэв. Была сделана попытка обнаружить другую ожидаемую ветвь распада, соответствующую электронному захвату, и определить отношение выхода электронного захвата к α -распаду путем выделения Np^{232} . Однако рентгеновские L -лучи с коротким периодом полураспада не были обнаружены, а малое число импульсов и поправки на распад для 14-минутного Np^{232} в течение эксперимента позволили установить верхнюю границу для отношения ветвей, равную 60.

ПРОИЗВОДСТВО ПЛУТОНИЯ В БОЛЬШОМ МАСШТАБЕ

Получение плутония на ранних этапах осуществлялось продолжительной бомбардировкой урана нейтронами на циклотроне, в результате чего были получены количества Pu^{239} порядка нескольких миллиграммов. Однако для практических целей требовались значительно большие количества, порядка многих килограммов. Получение таких количеств было достигнуто при помощи самоподдерживающихся цепных ядерных реакторов.

Получение плутония-239 на циклотроне. Вслед за открытием метода получения Pu^{239} действием нейтронов на уран и установлением практической и научной важности этого элемента стали прилагать большие усилия к получению весомых количеств этого изотопа путем продолжительной бомбардировки больших количеств урана нейтронами на больших циклотронах. Для этой цели были использованы циклотрон Калифорнийского университета в Беркли и циклотрон Вашингтонского университета в Сент-Луисе. Примерно средний стационарный ток ионов составлял у них соответственно 200 мка дейтронов с энергией 14 Мэв и 300 мка дейтронов с энергией 12 Мэв. При окружении бериллиевой мишени несколькимистами фунтов шестиводного уранилнитрата получался, по сообщению Кеннингема, выход 200 мкг Pu^{239} на 100 000 мка-час дейтронов; используя несколько сот фунтов металлического урана

вплотную у мишени и окружая все нитратом, можно получить в 2 раза больший выход [103]. В течение 1942—1943 гг. при облучении на циклотроне было получено примерно от 2 до 3 мг плутония, что оказалось неопенимым вкладом в первоначальное исследование его химических и ядерных свойств.

Производство плутония в реакторах. Производство плутония в реакторах стало возможным потому, что при реакции деления образуется нейтронов больше, чем нужно для распространения цепной реакции. Следовательно, если устанавливается цепная реакция за счет U^{235} в природном уране, в котором он содержится в количестве 0,7%, то значительная часть избыточных нейтронов поглощается присутствующим там U^{238} , что приводит к образованию Pu^{239} . Когда в уране накапливается заметное количество плутония, он отделяется химическими методами от урана и от продуктов деления. Таким образом, эта проблема имеет две задачи: 1) возбуждение и поддержание цепной реакции и 2) отделение плутония.

Из-за соотношения поперечников для нейтронов и относительного содержания изотопов U^{235} и U^{238} трудно, но вполне возможно добиться таких условий, при которых поглощение нейтронов U^{238} не станет столь большим, чтобы воспрепятствовать развитию цепной реакции в природном уране. Первые установки с самоподдерживающейся цепной реакцией, так же как и те, которые давали большие количества плутония, состояли из гетерогенной системы слитков или стержней металлического урана (или окислов его), распределенных в виде правильной решетки в массе графита. Критические размеры такой системы, зависящие от конкретного характера решетки, соответствовали значительному количеству тонн урана. Теория, устройство, конструкция и работа таких установок, называемых ядерными реакторами или котлами, связаны с очень трудными проблемами и выходят за рамки этой книги. Скорость образования плутония ограничивается скоростью, с которой можно отводить тепло; в это тепло почти полностью превращается в реакторе энергия, освобождающаяся в процессе деления.

Первый действующий реактор, в котором цепная реакция началась 2 декабря 1942 г., состоял из металлического урана, окиси урана и графита. Этот реактор был сооружен в металлургической лаборатории Чикагского университета (в настоящее время Аргонская национальная лаборатория). Поскольку там не были предусмотрены охлаждение и защита от излучения, мощность ограничивалась 0,5 Вт, а для коротких промежутков времени несколькими сотнями ватт. Такая мощность вполне достаточна для производства значительных количеств плутония по сравнению с тем, что можно получить при бомбардировке на циклотроне. Этот реактор был демонтирован и вновь собран в Аргонской металлургической лаборатории, где была возможна более интенсивная работа, но не было сделано попыток использования его для производства плутония.

Первым реактором, из которого получили плутоний, был окриджский (штат Теннесси) реактор, содержащий тонны металлического урана. Уран можно было удалять и заменять новым. Реактор охлаждался воздушным дутьем. Он был пущен в ноябре 1943 г. В январе 1944 г. можно было получить миллиграммовые количества плутония, а в феврале 1944 г. плутоний начали извлекать граммами.

На Ханфордском заводе (штат Вашингтон), пущенном в конце 1944 г., были установлены охлаждаемые водой уран-графитовые реакторы. Этот завод начал выпускать плутоний в начале 1945 г.

Плутоний можно производить в реакторах различного типа. Делящимся веществом вместо обычного урана может служить уран, обогащенный U^{235} , чистый U^{235} , U^{233} или Pu^{239} . В качестве замедлителей вме-

сто графита можно применять бериллий, тяжелую воду или обычную воду. Если в реакторе находится U^{238} , то часть его превращается в Pu^{239} . Плутоний можно также получать, если окружить реактор обычным ураном или ураном, обедненным U^{235} . Цепной ядерный реактор, в котором расходуется U^{235} или U^{233} и производится Pu^{239} , называется конвертирующим реактором. Реактор, расходующий Pu^{239} и превращающий U^{238} в Pu^{239} в количестве, большем, чем расходуется, называется воспроизводящим реактором (реактор-бридер). Вначале тепло, освобождавшееся при работе реакторов, просто отводилось, но в настоящее время возможна работа реакторов двойного назначения: для получения энергии и делящихся материалов.

Примером реактора иного типа может служить гетерогенный реактор из природного металлического урана и тяжелой воды, такой, как реактор в Аргонской национальной лаборатории (в Чикаго), в Чок-Ривере (Канада), в Киеллере (Норвегия) и Шатильоне (Франция). Для производства плутония могут, конечно, служить различные типы реакторов.

Химическое отделение плутония от урана и продуктов деления в лабораторных масштабах может быть выполнено различными методами, но разработка соответствующего производственного процесса является сложной проблемой. Эта проблема усложнялась для первых реакторов тем, что ко времени проектирования завода в распоряжении исследователей находились лишь небольшие количества этого элемента и разработка технологии могла производиться индикаторными и ультрамикрoхимическими методами [104—106]. Трудности технологического порядка увеличивались необходимостью защиты от излучения и работой в условиях дистанционного управления, так как каждый грамм плутония из продуктов деления даже при выдержке в течение месяцев после выгрузки из реактора. Это означает также, что плутоний должен быть отделен от продуктов деления до наиболее высокой степени очистки.

Процесс отделения, разработанный первоначально для Окриджа и Ханфорда, включал последовательно осаждение носителей плутония из восстановленных и окисленных растворов. Этот метод обеспечивает эффективное отделение плутония от всех других присутствующих элементов.

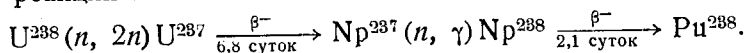
НЕЙТРОННЫЕ РЕАКЦИИ В УРАНЕ И ПЛУТОНИИ

В уран-графитовых реакторах, помимо основной реакции, при которой нейтроны используются для получения Pu^{239} , в уране и плутонии под действием нейтронов протекает много побочных реакций с образованием ряда продуктов. Некоторые из этих реакций приводят к образованию других изотопов плутония; образуется также несколько интересных изотопов прочих тяжелых элементов.

Изотопный состав плутония, образуемого в реакторе. За время работы уранового реактора Pu^{239} образуется в количестве, прямо пропорциональном дозе нейтронного облучения или освобождаемой энергии. Однако выход реакций, приводящих к образованию других изотопов плутония, приблизительно пропорционален квадрату или более высоким степеням дозы нейтронного облучения. Как уже было указано, в результате последовательного нейтронного захвата Pu^{239} в реакторе образуется Pu^{240} , Pu^{241} , Pu^{242} и Pu^{243} . Вследствие этого изотопный состав конечного плутония зависит от уровня его производства.

При производстве изотопа Pu^{239} в результате интересного ряда реакций наряду с ним образуется Pu^{238} . Небольшая часть нейтронов,

испускаемых в процессе деления, обладает энергией, достаточной для возбуждения реакции $U^{238}(n, 2n)U^{237}$. U^{237} — β^- -излучатель и с периодом полураспада 6,8 суток превращается в долгоживущий Np^{237} . Этот изотоп в графитовом реакторе на природном уране образуется примерно в количестве 0,1% от общего количества одновременно образующегося Pu^{239} [107, 108]. Захват медленных нейтронов нептунием-237 приводит к образованию Np^{238} . Поперечное сечение этой реакции $170 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [88]. Цепочка реакций может быть записана так:



Поскольку здесь участвуют два нейтрона, выход приблизительно пропорционален квадрату дозы облучения. Поэтому отношение количеств Pu^{238} к Pu^{239} приблизительно пропорционально отношению Pu^{239} к U^{238} . Пропорциональность [109] соблюдается не совсем точно из-за отставания

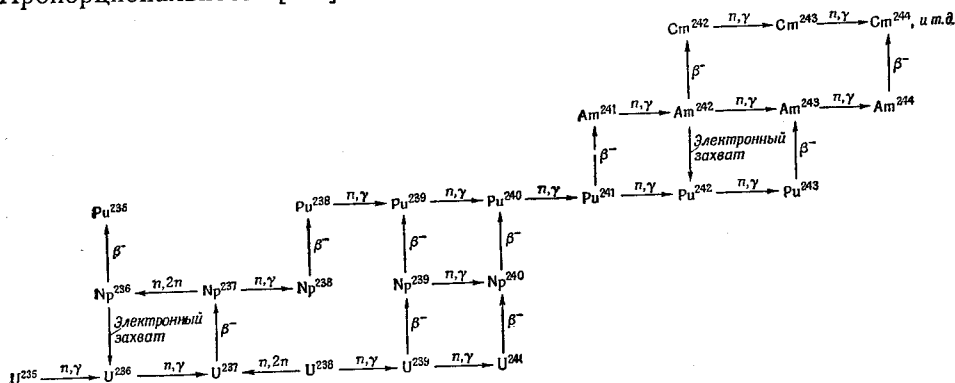
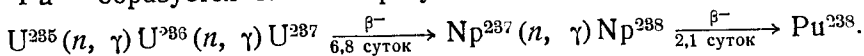


Рис. 18. Некоторые ядра, образующиеся в уране и плутонии при нейтронном облучении.

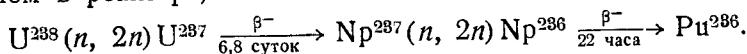
в образовании Np^{237} , связанного с 6,8-суточным периодом полураспада U^{237} . Менее важным источником образования Pu^{238} в Pu^{239} является распад Sm^{242} , который образуется в урановых реакторах, как будет описано ниже.

Pu^{238} образуется также в результате цепочки реакций:

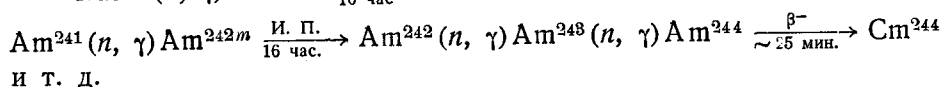
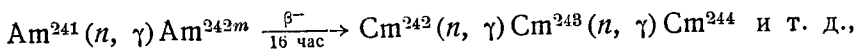


Поскольку это нейтронная реакция третьего порядка, отношение количества Pu^{238} , образуемого таким путем, к Pu^{239} приблизительно пропорционально квадрату отношения Pu^{239} к U^{238} . Однако эта цепочка реакций становится относительно более существенной при работе с ураном, обогащенным U^{235} .

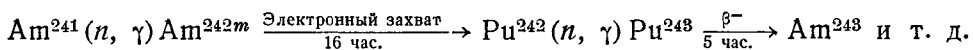
Согласно сообщению Гиорсо (1945 г.), наличие Pu^{236} в плутонии, получаемом в реакторе, связано с подобным же рядом реакций:



Другие ядра. Если уран или плутоний подвергнуть сильному нейтронному облучению, то, помимо уже описанных реакций, под действием нейтронов протекают другие важные реакции:



и



Эти реакции приводят к образованию америция и кюрия различного изотопного состава в зависимости от дозы нейтронного облучения. Эти ядра и реакции более подробно рассмотрены в гл. 13. Некоторые известные реакции, за исключением деления, протекающего в уране и плутонии при нейтронном облучении, приведены на рис. 18.

ПЛУТОНИЙ В ПРИРОДЕ

Ряд фактов свидетельствует о возможности существования в природе короткопробежных α -активностей, которые не могут быть приписаны ни одному из известных α -излучателей. К этим фактам относится наблюдение плеохроических колец аномально малых радиусов [110—117] и открытие в некоторых минералах α -частиц с энергиями, отличающимися, согласно измерениям ионизации в ионизационных камерах, от всех известных групп [118—120]. Согласно Шинтльмейстеру [121], большинство опубликованных результатов согласуется с наличием α -частиц, имеющих пробег 1,8 см. Не найдя такой α -активности ни для одного из известных элементов вблизи самария и элементов тяжелее свинца, Шинтльмейстер [121] пытался приписать активность с пробегом 1,8 см элементу 61. Удовлетворительной была бы альтернативная гипотеза [122], объясняющая происхождение плеохроических колец малого радиуса действием осколков деления тяжелых ядер, но она не может объяснить результатов опытов с ионизационными камерами.

Дальнейшие экспериментальные данные, относящиеся к неидентифицированным α -частицам, и умозрительные рассуждения об их происхождении были представлены Шинтльмейстером и его сотрудниками [123—127] в неопубликованных докладах. Активность была обнаружена в цинковой обманке из Верхней Силезии, и шлак, полученный как побочный продукт плавки руды, оказался обогащенным этой активностью и был использован в качестве источника для ее получения. Химическое исследование выявило два характерных свойства: 1) осаждение с сульфидами в сильно кислых растворах и 2) летучесть из горячих окисляющих растворов (азотная кислота, серная кислота). Найдено также, что имеются две группы α -частиц с пробегами 1,8 и 2,9 см, равных по интенсивности, причем это равенство не нарушается ни при каких химических операциях. Химическое подобие подсказывает, что эти две группы испускаются изотопами или одинаковыми ядрами, а равенство интенсивностей указывает на существование между ними такой генетической связи, какая имеется между двумя изотопами, разделенными одним α -распадом и двумя β -распадами (например, в случае U^{238} — U^{234} и Th^{232} — Th^{228}).

Из-за сходства химических свойств плутония с химическими свойствами осмия, поскольку сам осмий неактивен [128], Шинтльмейстер [125] предположил, что появление этих α -частиц связано с экаосмием, т. е. с элементом 94. Расширив и модифицировав график, связывающий между собой массовые числа, порядковые номера и энергии распада для α -излучающих тяжелых ядер [129], он показал, что группы α -частиц с пробегами 1,8 и 2,9 см могут быть разумно (с его точки зрения) приписаны ядрам 94^{244} и 94^{240} . Предполагая, что материнский изотоп может оказаться делящимся под действием тепловых нейтронов и, следовательно, полезным для освобождения энергии, Шинтльмейстер предложил

увеличить усилия по выделению и исследованию этого вещества. Однако дальнейших сообщений об этом не появлялось.

Поскольку сейчас известно, что химические свойства элемента 94 сходны не со свойствами осмия, а со свойствами известных трансурановых элементов, предположение Шинтльмейстера, конечно, является ошибочным. Кроме того, энергия α -распада для β -устойчивых ядер имеет у трансурановых элементов тенденцию к увеличению, а не к понижению [19]. Действительно, чтобы эти две энергии α -частиц укладывались в его схему, Шинтльмейстер вынужден был предположить, что U^{238} имеет аномально большую энергию и не укладывается в схему. Следовательно, рассматриваемый α -излучатель (или излучатели) еще не идентифицирован.

Левинос и Куртис сообщили, что некоторые технические препараты урана обладают большей удельной активностью, чем соответствующие чистые соединения, на величину незначительную, но выходящую за пределы экспериментальных ошибок. Они предположили, что в них присутствует α -излучающее загрязнение, химические свойства которого подобны свойствам урана, и высказали мысль, что это загрязнение может быть элементом 94. Это предположение никогда не было подтверждено и, очевидно, является ошибочным.

В очевидной связи с некоторыми более ранними работами [113, 118, 120, 121] Гизе и Коршинг [131, 132] сообщили о том, что они нашли из источников, которые ими не описаны, α -излучатели с пробегами около 2 и 3 см, имеющие химические свойства, подобные свойствам, известным в настоящее время для плутония (и нептуния). Совершенно неясно, как может какой-либо изотоп плутония испускать заметное α -излучение такой низкой энергии.

Вслед за искусственным получением и исследованием основных химических свойств нептуния и плутония Сиборг и Перльман [133] подвергли химической переработке, необходимой для отделения и концентрирования этих элементов, несколько сот граммов канадской смоляной руды. Была обнаружена небольшая α -активность, но не было обнаружено β -активности. Активность была приписана Pu^{239} , образованному из U^{238} в результате захвата нейтрона. Этот Pu^{239} присутствует в равновесной концентрации. Наличие таких количеств (10^{-14} веса руды, если активность принадлежит Pu^{239}) может быть вызвано нейтронами, освобождающимися при самопроизвольном делении U^{238} . Гарнер, Боннер и Сиборг [134], переработавшие около одного килограмма карнотита, обнаружили в плутониево-нептуниевой фракции небольшую α -активность, по видимому Pu^{239} . Чатерджи [135] также обнаружил ничтожные количества Pu^{239} в уранините.

Пеппард и сотрудники [136] выделили плутоний в микрограммовых количествах из больших количеств (порядка тонн) остатков от переработки урановой смоляной руды и нашли $7,0 \pm 0,7$ частей Pu^{239} на 10^{12} частей концентрата. Идентификация Pu^{239} была произведена измерением энергии α -частиц, определением делимости под действием тепловых нейтронов, масс-спектрографическим анализом и невозможностью отделить это вещество от индикаторных количеств Pu^{238} . Они вывели заключение, что, помимо нейтронов, образующихся при самопроизвольном делении урана, для образования Pu^{239} из U^{238} [137] требуется еще дополнительный источник нейтронов [за счет (α, n) -реакции на примесях легких элементов]. Для присутствия других изотопов плутония в рудах они установили следующие границы: для Pu^{238} — не больше 0,0003% измерением энергии α -частиц; масс-спектрографически для суммы изотопов

Pu^{240} , Pu^{241} , Pu^{242} и Pu^{244} — не больше 1% и отдельно для изотопа Pu^{242} путем нейтронного облучения — не больше 0,01%.

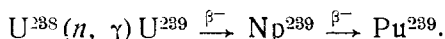
Левине и Сиборг [138] провели тщательные исследования содержания плутония в различных рудах и нашли количества и нижние границы значений, представленные в табл. 34.

Таблица 34

Содержание плутония в различных рудах

Руда	Содержание урана в руде, %	Отношение Pu^{239} : руда	Отношение Pu^{239} : уран
<i>Урановая смоляная руда</i>			
Канадская	13,5	$9,1 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Из Бельгийского Конго	38	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$12 \cdot 10^{-12}$
Из Колорадо	50	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$7,7 \cdot 10^{-12}$
<i>Монацит</i>			
Бразильский	0,24	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$
Из Северной Каролины	1,64	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$
<i>Фергусонит</i>			
Из Колорадо	0,25	$\leq 1 \cdot 10^{-14}$	$\leq 4 \cdot 10^{-12}$
<i>Карнотит</i>			
		$\leq 4 \cdot 10^{-14}$	$\leq 0,4 \cdot 10^{-12}$

Ни в одном из этих экспериментов не было обнаружено никаких изотопов, помимо Pu^{239} . Повидимому, он образуется из урана в руде следующим образом:



В возбуждении этой реакции участвуют нейтроны, возникающие при самопроизвольном делении урана и по реакции (α, n) за счет действия α -частиц тяжелых радиоактивных элементов на ядра легких элементов, имеющих в руде, и нейтроны из космических лучей.

В случае урановых смоляных руд нейтроны, возникшие в результате самопроизвольного деления, и (α, n) -реакции составляют основную часть, тогда как в ториевых рудах, содержащих мало урана, преобладающую роль играют нейтроны за счет (α, n) -реакции. Нейтроны из космического излучения, очевидно, во всех случаях играют ничтожную роль. Причиной меньшей концентрации плутония в карнотитовых и фергусонитовых рудах, вероятно, является присутствие в них примесей, поглощающих нейтроны. Результаты этих исследований согласуются с данными Сиборга и Перльмана [133], если произвести переоценку полученного последними процента химического извлечения. Если учесть известные химические свойства плутония, то 10%-ный выход его при химическом выделении из канадской смоляной руды по методу, примененному Сиборгом и Перльманом, представляется приемлемым. Пересчет полученных ими результатов дает одну часть плутония на $1,8 \cdot 10^{12}$ частей руды, или отношение Pu^{239} к руде составляет $5,5 \cdot 10^{-13}$. При первоначальном подсчете [133] предполагался больший процент извлечения, причем результаты округлялись так, чтобы граница действительно была нижней.

Как описывалось в статье [19], посвященной систематике α -радиоактивности β -устойчивых изотопов трансурановых элементов, энергия α -распада имеет тенденцию к повышению, и соответственно понижается период полураспада. Вследствие этого представляется невероятным, чтобы изотоп плутония мог существовать в природе в состоянии, близком к устойчивому, или в качестве продукта более долгоживущего материнского вещества. Возможным исключением является Pu^{244} , который может быть β -устойчивым, но период полураспада его вряд ли может быть больше чем 10^8 лет, что должно было бы иметь место, если бы заметные количества его остались от гипотетического первоначального запаса. Однако, если Pu^{244} имеется в природе, его должны сопровождать равновесные количества U^{240} , Np^{240} , Pu^{240} , U^{236} , а также Th^{232} и все продукты его распада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amaldi E., D'Agostino O., Fermi E., Rasetti F., Segrè E., *Ricerca sci.*, [5] 1, 452 (1934).
2. Fermi E., Rasetti F., D'Agostino O., *Ricerca sci.*, [5] 1, 536 (1934).
3. Amaldi E., D'Agostino O., Fermi E., Rasetti F., Segrè E., *Ricerca sci.*, [5] 2, 21 (1934).
4. Fermi E., *Nature*, **133**, 898 (1934).
5. Fermi E., Amaldi E., D'Agostino O., Rasetti F., Segrè E., *Proc. Roy. Soc. London*, **A146**, 483 (1944).
6. D'Agostino O., Segrè E., *Gazz. chim. ital.*, **65**, 1088 (1935).
7. Quill L. L., *Chem. Revs.*, **23**, 87 (1938).
8. Hahn O., Strassmann F., *Naturw.*, **27**, 11 (1939).
9. Hahn O., Strassmann F., *Naturw.*, **27**, 89 (1939).
10. Turner L. A., *Revs. Modern Phys.*, **12**, 1 (1940).
11. Sullivan J. C., Pyle G. L., Studier M. H., Fields P. R., Manning W. M., Report ANL-4502, Sept. 12, 1950; *Phys. Rev.*, **83**, 1267 (1951).
12. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Reynolds F. L., Report UCRL-956, Nov. 16, 1950; *Phys. Rev.*, **84**, 165 (1951).
13. O'Kelley G. D., Ph. D. thesis, University of California, June 1951; Report UCRL-1243, May 1951.
14. Ingraham M. G., Hess D. C., Jr., Report ANL-4255, Oct. 3, 1949.
15. Engelkeimer D. W., Fields P. R., Huizenga J. R., *Phys. Rev.*, **90**, 6 (1953).
16. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Reynolds F. L., *Phys. Rev.*, **80**, 1108 (1950).
17. O'Kelley G. D., Barton G. W., Jr., Crane W. W. T., Perlman I., *Phys. Rev.*, **80**, 293 (1950).
18. Asaro F., Ph. D. thesis, University of California, June 1953; Report UCRL-2180, June 1953.
19. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **77**, 26 (1950).
20. Studier M. H., Sullivan J. C., Pyle G. L., Fields P. R., Elson R. E., Bentley W. C., Lerner J. L., Manning W. M., Report ANL-4370, Nov. 23, 1949.
21. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O., Paper 22.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
22. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A., Paper 22.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
23. Ghiorso A., James R. A., Morgan L. O., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **78**, 472 (1950).
24. MacKenzie D. R., Lounsbury M., Boyd A. W., *Phys. Rev.*, **90**, 327 (1953).
25. Freedman M. S., Wagner F., Jr., Engelkeimer D., Report AEC-3304, Nov. 1951; *Phys. Rev.*, **88**, 1155 (1952); частное сообщение.
26. Kohman T. P., Swartout J. A., Sullivan W. H., Report (H)CN-3212, Oct. 10, 1945.
27. Bohr N., Wheeler J. A., *Phys. Rev.*, **56**, 426 (1939).
28. Chamberlain O., Farwell G. W., Segrè E., Report LAMS-131, Sept. 8, 1944.
29. Farwell G. W., Segrè E., Spano A., Wiegand C. E., Report LA-490, Apr. 25, 1946.

30. Segrè E., Report LADC-975, May 8, 1951; Phys. Rev., **86**, 21 (1952).
31. Bartlett A. A., Swinehart D. F., Thompson R. W., Report LA-168, Nov. 7, 1944.
32. Bartlett A. A., Swinehart D. F., Report LA-327, July 11, 1945.
33. Bartlett A. A., Swinehart D. F., Report LA-561, May 24, 1946.
34. Westrum E. F., Jr., Hindman J. C., Greenlee R. W., Report CC-3894, Nov., 1946.
35. Westrum E. F., Report ANL-EFW-31; Rev., **83**, 1249 (1951).
36. Hoekstra H. R., Sullivan W. H., Report (H) CF-3279, Oct. 24, 1945.
37. Hoekstra H. R., Report (H) CF-3451, Mar. 30, 1946.
38. Farwell G. W., Roberts J. E., Spano A., Wahl A. C., Report LAMS-293, Oct. 11, 1945.
39. Cunningham B. B., Thompson S. G., Ghiorso A., Report MB-IP-426, Oct. 17, 1949.
40. Wallmann J. C., Report UCRL-1255, Apr. 1951.
41. Inghram M. G., Hess D. C., Jr., Fields P. R., Pyle G. L., in Reports ANL-WMM-647, 1950, ANL-4602, Mar., 5, 1951, p. 40; Phys. Rev., **83**, 1250 (1951).
42. James R. A., Florin A. E., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 22.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, 1949; Report CC-3860, Apr. 23, 1948.
43. Hyde E. K., Studier M. H., Report ANL-4182, Aug. 4, 1948.
44. Asaro F., Perlman I., Phys. Rev., **83**, 828 (1952).
45. McMillan E. M., Abelson P. H., Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
46. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segrè E., Wahl A. C., Paper 1.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Phys. Rev., **70**, 555 (1946).
47. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segrè E., Wahl A. C., Report A-33, May 29, 1941.
48. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Paper 1.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
49. English S. G., James R. A., in Report CN-261, Sept. 15, 1942.
50. Reed G., Jr., Manning W. M., Bentley W. C., Report ANL-4112, Mar. 1, 1948.
51. Bruehlman R. J., Bentley W. C., Hyde E. K., Report ANL-4215, Oct. 18, 1948.
52. Wahl A. C., Seaborg G. T., Report CN-266, Sept. 14, 1942.
53. Mitchell A. C. G., Langer L. M., Brown L. J., Report CN-409, Dec. 30, 1942.
54. Slätis H., Nature, **160**, 579 (1948).
55. Huizenga J. R., Magnusson L. B., Freedman M. S., Wagner F., Jr., Phys. Rev., **84**, 1264 (1951).
56. Cunningham B. B., Werner L. B., Reports CN-261, Sept. 15, 1942; CN-299, Oct. 15, 1942; CN-419, Jan. 15, 1943.
57. Cunningham B. B., Werner L. B., Paper 1.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En., Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **71**, 1521 (1949).
58. Cunningham B. B., Ghiorso A., Hindman J. C., Paper 16.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, Report CN-1241, Jan. 5, 1944.
59. Crawford J. A., Paper 16.55 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CC-1342, Feb. 1, 1944.
60. Jones W. M., Stout J. W., Report LA-347, Aug. 17, 1945; Phys. Rev., **71**, 582 (1947).
61. Pardue L. A., Lester R. C., Wollan E. O., Report CK-2097, Oct. 23, 1944.
62. Chamberlain O., Gofman J. W., Segrè E., Wahl A. C., Report LA-9, June 26, 1943; Phys. Rev., **71**, 529 (1947).
63. De H. P., Indian J. Phys., **32**, 363 (1949).
64. Thiel W., Jaffey A. H., Report AHL-4370, Nov. 23, 1949.
65. Jesse W. P., Forstat H., Phys. Rev., **73**, 926 (1948).
66. Cranshaw T. E., Harvey B. G., Can. J. Research, **A23**, 243 (1948).
67. Rosenblum S., Valadares M., Goldschmid B., Compt. rend., **230**, 638 (1950).
68. Conjeaud M., Naggiar V., Compt. rend., **232**, 499 (1951).
69. Ghiorso A., Reports CK-1511, Apr. 1, 1944; and CS-1657, May 3, 1944.
70. Sullivan W. H., Kohman T. P., Swartout J. A., Report HEW-3-1635, Feb. 15, 1945.

71. Segrè E., Deutsch M., Report LA-SKA-54, Mar. 24, 1945.
72. Albouy G., Teillac M. J., Compt. rend., **232**, 326 (1951).
73. Dunlavey D. C., Seaborg G. T., Phys. Rev., **87**, 165 (1952).
74. West D., Dawson J. K., Proc. Phys. Soc. London, **A64**, 586 (1951).
75. West D., Dawson J. K., Mandleberg C. J., Phil. Mag., **43**, 875 (1952).
76. Israel H. I., Phys. Rev., **88**, 682 (1952).
77. USAEC Press Release SP-27, Apr. 7, 1952.
78. Nereson N., Phys. Rev., **88**, 823 (1952).
79. Graham R. L., Bell R. E., Phys. Rev., **83**, 222 (1951).
80. Chamberlain O., Farwell G. W., Segrè E., Report LAMS-233, Apr. 1945 (see also Ref. 30).
81. Koch H. W., McElhinney J., Gasteiger E. L., Report CP-3758, March 18, 1947; Phys. Rev., **77**, 329 (1950).
82. Seaborg G. T., McMillan E. M., Kennedy J. W., Wahl A. C., Phys. Rev., **69**, 366 (1946); Paper 1.1a of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
83. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Phys. Rev., **69**, 367 (1946); Paper 1.1b of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
84. Seaborg G. T., McMillan E. M., Wahl A. C., Kennedy J. W., Report CN-1488, Sept. 1941.
85. Kennedy J. W., Perlman M. L., Segrè E., Wahl A. C., Report A-207, July 27, 1942; Paper 1.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
86. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Report CN-2767, Apr. 13, 1945.
87. Crawford J. A., Jaffey A. H., Report CN-2767, Apr. 13, 1945.
88. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Report ANL-4030, Oct. 9, 1947.
89. Hanna G. C., Harvey B. G., Report CRR-443, June 20, 1950.
90. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Paper 14.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
91. Jaffey A. H., Paper 2.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CC-3699, Jan. 7, 1947.
92. Jaffey A. H., Lerner J., Report ANL-4411, Feb. 13, 1950.
93. Feather N., Report CNB-102, Aug. 28, 1942.
94. Reed G. W. Jr., Report AECD-3185, May 1951.
95. Jaffey A. H., Hirsch A., Report ANL-4286, May 12, 1949.
96. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., Phys. Rev., **81**, 893 (1951).
97. James R. A., Thompson S. G., Hopkins H. H., Jr., Paper 22.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, частное сообщение.
98. Hyde E. K., Studier M. H., Chiorso A., Paper 22.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CB-3736, Feb. 7, 1947.
99. Perlman I., O'Connor P. R., Morgan L. O., Paper 22.30 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
100. Ghiorso A., Higgins G. H., Larsh A. E., Seaborg G. T., Thompson S. G., Phys. Rev., **87**, 163 (1952).
101. Orth D. A., Ph. D. thesis, University of California, Jan. 1951; Report UCRL-1059 (rev.), Nov. 1951.
102. Higgins G. H., Ph. D. thesis, University of California, June 1952; Report UCRL-1796, June 1952.
103. Kohman T. P., Turkevich A., Jaffey A. H., Coryell C. D., Engelkemeir D. W., Elliott N., Novey T. B., Brown H. S., Davidson N. R., Paper 2.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
104. Seaborg G. T., Record Chem. Progress, **7**, 1—12 (1946).
105. Seaborg G. T., Chem. Eng. News, **24**, 1192 (1946).
106. Seaborg G. T., Science, **104**, 379 (1946).
107. Finkelstein H., Turkevich A., Report CC-1767, June 15, 1944.
108. Beard W. C., Jr., Report CN-2766, Apr. 10, 1945.
109. Kohman T. P., Report (H) CF-3213, Oct. 17, 1945.
110. Joly J., Nature, **109**, 517 (1922).
111. Joly J., Nature, **109**, 578 (1922).
112. Joly J., Nature, **109**, 711 (1922).
113. Joly J., Proc. Roy. Soc. London, **A102**, 682 (1923).

114. Imori S., Yoshimura J., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo, **5**, 11 (1926).
115. Mahadevan C., Indian J. Phys., **1**, 445 (1927).
116. Henderson G. H., Phys. Rev., **45**, 216 (1934).
117. Henderson G. H., Turnbull L. G., Proc. Roy. Soc. London, **A145**, 582 (1934).
118. Ziegert H., Z. Physik., **46**, 668 (1928).
119. Dieck G., Z. physik, **90**, 71 (1934).
120. Schintlmeister J., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kl., Abt. IIa, **144**, 475 (1935).
121. Schintlmeister J., Sitzber. Wiss. Wien. Math. naturw. Kl., Abt. IIa, **145**, 449 (1936).
122. Флеров Г. Н., Жур. эксп. и теор. физ., **12**, 479 (1942).
123. Schintlmeister J., Hernegger F., On a Previously Unknown Alpha Emitting Chemical Element, German Report G-55, Part I, June 1940 (referred to in Ref. 122).
124. Schintlmeister J., Hernegger F., Further Chemical Investigations on the Element with Alpha Rays of 1.8 Centimeters Range, German Report G-112, Part II, May 1941.
125. Schintlmeister J., The Position of the Element with Alpha Rays of 1.8 Centimeters Range in the Periodic System, German Report G-111, Part III, May 1941.
126. Schintlmeister J., Prospects for Energy Production by Nuclear Fission of the 1.8 Centimeter Alpha Emitter, German Report G-186, Feb. 1942.
127. Schwarz E., dissertation, University of Vienna, Febr., 1941 (referred to in Ref. 122).
128. Nalderett S. N., Libby W. F., Phys. Rev., **73**, 487 (1948).
129. Schintlmeister J., Österr. Chem. Ztg., **41**, 315 (1938).
130. Levinos S., Curtiss L. F., Report A-1384, Sept. 1, 1943.
131. Gysae B., Korsching H., Z. Naturforsch., **2a**, 475 (1947).
132. Gysae B., Naturforsch., **5a**, 530 (1950); Brukl A., Hernegger F., Hilbert H., Österr. Akad. Wiss., Math. naturw. Kl., Sitz., ber., Abt. IIa, **160**, 129 (1951).
133. Seaborg G. T., Perlman M. L., Paper 1.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **70**, 1571 (1948).
134. Garner C. S., Bonner N. A., Seaborg G. T., Report CN-246, Aug. 26, 1942; J. Am. Chem. Soc., **70**, 3453 (1948); Paper 1.10 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
135. Chatterjee S. D., quoted in Indian J. Phys., **32**, 363 (1949).
136. Peppard D. F., Studier M. H., Gergel M. V., Mason G. W., Sullivan J. C., Mech J. F., Report AEC-2890, June 2, 1950; J. Am. Chem. Soc. **73**, 2529, 3278 (1951).
137. Seaborg G. T., Chem. Eng. News, **25**, 358 (1947).
138. Levine C. A., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3278 (1951).

Глава 8

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ, ПОТЕНЦИАЛЫ, РАВНОВЕСИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПЛУТОНИЯ

Р. КОННИК

ВВЕДЕНИЕ

Сложность химии какого-либо элемента зависит обычно от числа степеней окисления, в которых он может существовать; плутоний не составляет исключения. Плутоний с его пятью степенями окисления (не считая металлического состояния) обладает в высшей степени сложными и, несомненно, наиболее интересными химическими свойствами. Определение основных характеристик его степеней окисления, а также условий перехода от одной степени окисления к другой и равновесия между ними составляло значительную часть исследований, посвященных плутонию. В настоящей главе описываются результаты этих работ и дается обзор химии плутония, причем главное внимание уделяется его окислению и восстановлению.

СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Помимо металлического состояния, плутоний может существовать со степенями окисления $2+$, $3+$, $4+$, $5+$ и $6+$.

Электронная структура степеней окисления плутония $3+$, $4+$, $5+$ и $6+$ соответствует, вероятно, структуре заполненной электронной оболочки радона с расположением остающихся электронов в подгруппе $5f$. Соединения двухвалентного плутония обладают полуметаллическим характером. Электронная структура плутония в этом состоянии, так же как и в металлическом, не установлена.

В нижеследующих разделах приведено краткое описание свойств плутония в различных степенях окисления. Ссылки на оригинальные работы делаются только в тех случаях, когда сообщаемые сведения не рассматриваются более подробно в других главах этого тома. Подробный обзор данных относительно молекул и ионов, присутствующих в водных растворах соединений плутония, сделан в гл. 9.

Развитие химии плутония было значительно облегчено установлением аналогов для каждой его степени окисления, выбор которых основывался на большем или меньшем соответствии свойств аналога и плутония в данном валентном состоянии. Используя такие аналоги, можно было проверить правильность экспериментальных наблюдений, сделанных для плутония, и, что еще важнее, предсказать свойства, которые не были исследованы. Лучшим аналогом для плутония является уран, который существует в тех же самых валентных состояниях, что и плутоний, хотя некоторые состояния урана из-за их неустойчивости по отношению к окислению и восстановлению труднее поддаются изучению, чем соответствующие состояния плутония. В свойствах этих двух элементов в соответствующих валентных состояниях обнаруживается заметное сходство. Наблюдающиеся между ними различия обуславливаются несколько большим ионным радиусом урана. Существуют, безусловно, большие различия в окислительно-восстановительном поведении урана и плуто-

ния, так как их окислительно-восстановительные потенциалы неодинаковы. Другие аналоги, помимо урана, будут названы при описании каждой степени окисления плутония.

Одновалентное состояние. Относительно существования плутония в одновалентном положительном состоянии нет никаких указаний.

Двухвалентное состояние. Окись плутония и его сульфид являются соединениями, в которых плутоний формально находится в двухвалентном состоянии. Эти соединения весьма электроположительны и требуют для своего образования сильно восстановительных условий. Судя по внешнему виду этих соединений и по аналогии с моносulfидами церия, урана и тория, считают, что связь элементов в этих соединениях имеет частично металлический характер. В этом смысле утверждение о том, что плутоний в указанных соединениях находится в двухвалентном состоянии, является условным. С точки зрения характера связи, эти соединения вполне могут быть отнесены к числу металлических. До настоящего времени не получено сведений о существовании плутония в водных растворах в двухвалентном состоянии [1, 2]. Совершенно ясно, что окисление Pu(II) водой произошло бы почти мгновенно.

Трехвалентное состояние. Известны многие твердые соединения, содержащие плутоний в трехвалентном состоянии. К ним относится окисел Pu_2O_3 и все безводные галогениды. Эти соединения имеют окраску от зеленой до голубой или пурпурной. Во многих случаях окраска, повидимому, зависит от способа приготовления.

В водном растворе трехвалентный плутоний присутствует в виде иона Pu^{3+} . В растворах средней кислотности он сравнительно устойчив в отношении окисления воздухом, но влажная гидроокись плутония весьма быстро окисляется кислородом до четырехвалентного состояния. Растворы Pu^{3+} имеют голубую окраску (фиолетовую при искусственном освещении), и их спектр содержит несколько резких полос, свидетельствующих о наличии f -электронов. Спектр поглощения трехвалентного плутония в 0,1 М $HClO_4$, в которой Pu^{3+} , как полагают, не входит в состав какого-либо комплекса, представлен на рис. 19.

Химические свойства Pu(III) весьма сходны со свойствами редких земель в трехвалентном состоянии, что, повидимому, связано с идентичностью их зарядов, ионных радиусов и электронных структур. Электроны подгруппы f не влияют существенно на химические свойства, поскольку они находятся на глубоко расположенных слоях. Поэтому внешняя электронная структура любого f -элемента подобна структуре инертного газа. Ионный радиус Pu(III) в кристаллах весьма близок к радиусу Pr(III).

Четырехвалентное состояние. Двухокись плутония весьма устойчива в отношении разложения или дальнейшего окисления. Она получается при прокаливании на воздухе большинства соединений плутония. Тетрафторид плутония является единственным твердым безводным галогенидом четырехвалентного плутония, который определенно был идентифицирован. Его получить легко, тогда как все другие безводные галогениды при атмосферном давлении являются, повидимому, термодинамически неустойчивыми и превращаются в тригалогениды с выделением свободного галогена. Известны многие гидратированные соединения Pu(IV).

Считают, что плутоний(IV) в водных растворах с концентрацией H^+ около 0,1 М или более высокой существует в виде негидролизованного иона Pu^{4+} или какого-либо его комплекса в зависимости от характера присутствующих анионов. Он, повидимому, не образует комплексов в хлорнокислых и разбавленных солянокислых растворах. Pu(IV) образует комплексы с нитратными ионами и ионами хлора при больших

концентрациях и сильно комплексообразует с сульфатными ионами. Окраска растворов Pu^{4+} зависит от комплексообразования. Раствор Pu^{4+} в хлорной кислоте, где, как полагают, комплексообразования не

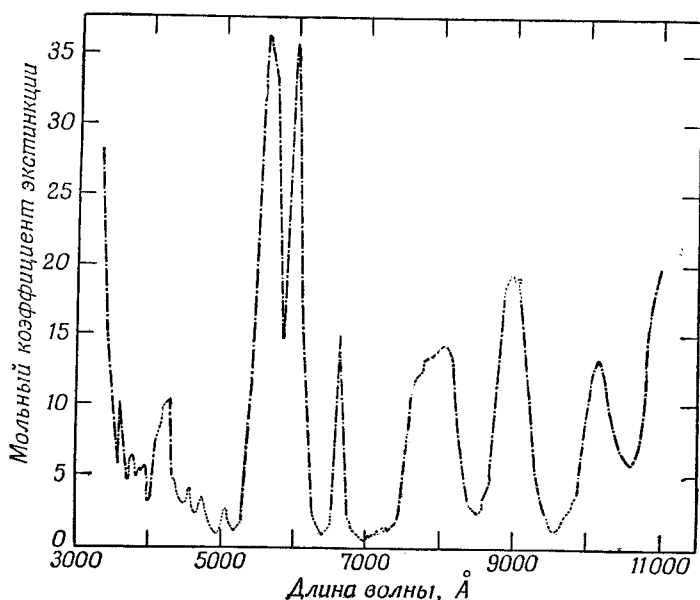


Рис. 19. Спектр поглощения $Pu(III)$ в $0,1M$ $HClO_4$ при $0,9M$ концентрации $NaClO_4$ и температуре 25° .

происходит, окрашен в коричневый цвет. Спектр поглощения $Pu(IV)$ в $0,5M$ HCl содержит несколько резких полос, указывающих на наличие f -электронов. Он представлен на рис. 20.

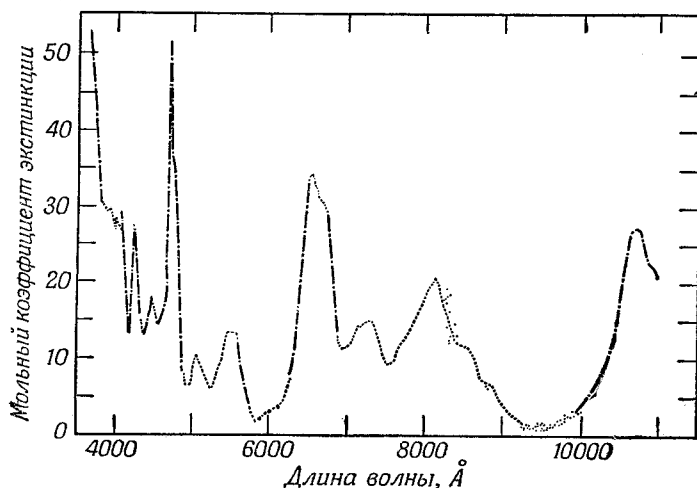
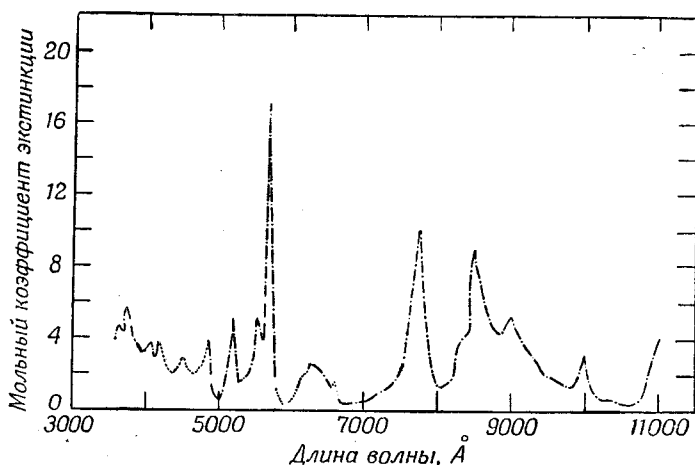


Рис. 20. Спектр поглощения $Pu(IV)$ в $0,5M$ растворе HCl при 25° .

Одно из наиболее важных свойств водных растворов $Pu(IV)$ — их неустойчивость, проявляющаяся в том, что $Pu(IV)$ частично самоокисляется до $Pu(VI)$ и самовосстанавливается до $Pu(III)$. Таким образом,

первоначально чистый Pu(IV) диспропорционирует в растворе с измеримой скоростью на Pu(III) и Pu(VI). Степень диспропорционирования заметно зависит от кислотности раствора и комплексообразующего действия присутствующих в нем анионов.

Химия Pu(IV) весьма сходна с химией Ce(IV) и U(IV). Ионный радиус Pu(IV) в кристаллах несколько менее радиуса Ce(IV). Гидроокись четырехвалентного плутония не имеет амфотерных свойств и чрезвычайно малорастворима. Она образуется приблизительно в 10^{-3} M растворе Pu(IV) при концентрации H^+ , равной 0,1 M. Гидроокись Pu(IV) может существовать в виде весьма устойчивого коллоидного



Р и с. 21. Спектр поглощения Pu(V) в 0,5M растворе HCl при 25°.

раствора, подобного тем, которые образуют Ce(IV) и U(IV). Для его разрушения обычно требуется нагревание с концентрированной кислотой.

Пятивалентное состояние. Из соединений Pu(V) определенно был получен только один тип [3, 4]. Полагают, что эти соединения являются плутонитами калия, натрия или аммония, хотя их формул точно установить не удалось. Плутонит калия осаждается в виде серовато-белого вещества из растворов Pu(V), содержащих калий и гидроксильные ионы. Образование только ионов Pu(V) при растворении этого соединения в кислоте доказывает, что плутоний в нем пятивалентен. Имеются также некоторые данные, свидетельствующие о существовании пентафторида плутония.

Полагают, что пятивалентный плутоний в водных растворах существует в виде кислородсодержащего иона PuO_2^+ . Его растворы почти бесцветны; спектр Pu(V) в 0,5 M HCl показан на рис. 21. В спектре поглощения Pu(V) присутствуют такие же узкие полосы, как и в спектрах плутония других степеней окисления. Пятивалентный плутоний, как правило, неустойчив и диспропорционирует на Pu(VI) и Pu(IV) или Pu(III). Однако в слабокислых растворах, когда плутоний берут в малых концентрациях для того, чтобы предотвратить его осаждение в виде гидроокиси Pu(IV), пятивалентное состояние при равновесии может оказаться преобладающим. Растворы плутония (V) могут быть получены и подвергнуты изучению благодаря тому, что диспропорционирование его на другие степени окисления протекает довольно медленно.

Гидроокись плутония (V) не идентифицирована; она, видимо, достаточно растворима. Ион PuO_2^+ присоединяет, повидимому, одну гидроксильную группу при концентрации ионов OH^- около 10^{-4} М.

Существует весьма мало аналогов Pu(V) . Химические свойства пятивалентных урана и нептуния, несомненно, сходны со свойствами Pu(V) , но U(V) настолько неустоек, что почти не может иметь значения для предсказания свойств Pu(V) ; однако Np(V) , поскольку он более доступен, вполне можно использовать в качестве аналога Pu(V) . Перед Pu(V) пятивалентный нептуний имеет то преимущество, что он гораздо более устойчив по отношению к диспропорционированию на более высокие и более низкие степени окисления и поэтому значительно более удобен для изучения.

Шестивалентное состояние. Трехокись плутония до сего времени не была идентифицирована. Она, повидимому, неустойчива и разлагается при атмосферном давлении на кислород и двуокись. Было получено большое число солей плутонила и плутонатов, которые весьма сильно напоминают соответствующие соли уранила и уранаты. Соединения шестивалентного плутония и его ионы, так же как соединения плутония и ионы в других степенях окисления, не обнаруживают флюоресценции, в отличие от соединений и ионов шестивалентного урана.

Шестивалентный плутоний в кислых водных растворах в отсутствие комплексобразующих анионов существует, как полагают, в виде иона PuO_2^{2+} . Гидроокись Pu(VI) до настоящего времени не была идентифицирована, но ион плутонила присоединяет две гидроксильные группы при pH около 5,5 и третью при pH около 10, образуя ион плутоната. Вопрос о том, происходит ли полимеризация во время присоединения гидроксильных групп, до сего времени остается нерешенным.

Растворы плутонила окрашены в светлокоричневый цвет, причем их окраска зависит в некоторой степени от присутствия комплексобразующих анионов. Основные растворы окрашены в темнокоричневый цвет. Спектр поглощения Pu(VI) в 0,1 М HClO_4 , в которой, как полагают, плутоний не связан в комплекс, представлен на рис. 22. Наличие в спектре резких полос поглощения вновь указывает на существование у плутония f -электронов*.

Химия водных растворов Pu(VI) весьма сходна с химией U(VI) и Np(VI) , хотя она подробно не изучена. Одним из довольно заметных различий в химических свойствах плутония и урана является значительно большая растворимость гидроокиси плутония, а также плутонатов натрия, калия и аммония по сравнению с растворимостью соответствующих соединений урана.

Более высокие степени окисления плутония. Данных о существовании степеней окисления плутония выше $6+$ не получено. Электролитическим окислением в щелочном растворе и обработкой Ag(II) в 1 М HNO_3 дальнейшего окисления плутония достичь не удалось [5].

История установления степеней окисления плутония. Установление степеней окисления является одним из наиболее интересных разделов

* Два электрона Pu(VI) , не входящие в электронную структуру радона, должны быть f -электронами. Это следует из теории, согласно которой появление в спектре узких полос поглощения вызывается переходами, при которых f -электроны остаются в той же подгруппе, но связь их l - и s -векторов меняется (переходы, включающие d -электроны, обуславливали бы появление широких, а не узких полос поглощения). При одном f -электроне возможен только один такой переход, при котором спиновый и орбитальный векторы меняют параллельное расположение на антипараллельное. Поскольку в спектре Pu(VI) наблюдается много узких полос, оба электрона должны быть f -электронами.

химии плутония и служит ярким примером того, насколько глубоко может быть изучена химия элемента при исследовании индикаторных и микрограммовых количеств вещества. Все наиболее ранние работы были проведены на индикаторных количествах плутония с применением концентраций порядка 10^{-7} М. В основу установления степеней окисления плутония было положено изучение сосаждения его индикаторных количеств и сопоставление полученных данных с действием окислителей и восстановителей. При этом было невозможно получить несомненные результаты из-за того, что исследование индикаторных количеств вещества имеет косвенный характер. Все же этим методом были получены

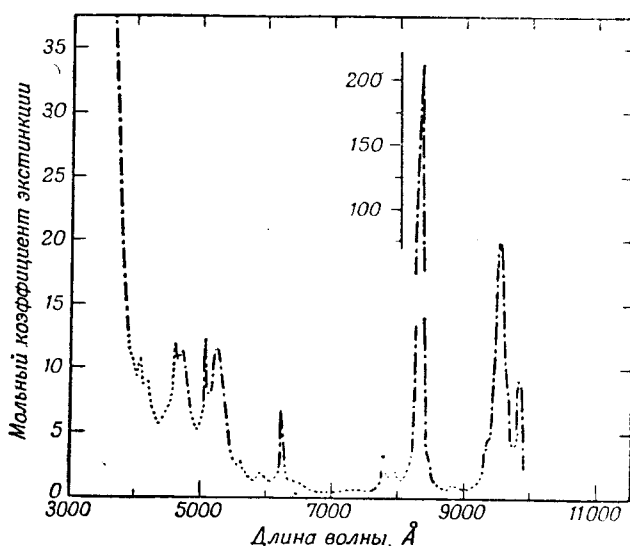


Рис. 22. Спектр поглощения Pu(VI) в 0,1М растворе HClO_4 при 0,9М концентрации NaClO_4 и температуре 25° .

ценные данные относительно различных степеней окисления плутония, которые, как правило, были подтверждены более поздними исследованиями, проведенными на макроскопических его количествах.

В самых ранних опытах с индикаторными количествами плутония Сиборг и Валь [6] проводили различие между «окисленной» и «восстановленной» формами данного элемента. При этом полагали, что восстановленная форма соответствует либо трехвалентному, либо четырехвалентному состоянию. На основании дальнейших опытов с индикаторными количествами [7] было сделано заключение, что восстановленной формой является Pu(IV). В настоящее время выяснено, что этот вывод по существу правилен, так как в тех условиях, в которых производилось получение большинства индикаторных растворов, должен образовываться Pu(IV), а не Pu(III). Когда стали доступными микрограммовые количества плутония, Кеннингом и Вернер [8, 9] серией замечательных ультрамикроопытов с количеством плутония менее 5 мкг показали, что в «восстановленном» иодате на один атом плутония приходится четыре остатка иодноватой кислоты и что, следовательно, плутоний в этом соединении четырехвалентен.

На основании данных, полученных в опытах с индикаторными количествами плутония, было сделано предположение, что его окисленная форма представляет Pu(VI), поскольку при сосаждении она ведет

себя так же, как и ион уранила [10]. Крейг, Гемейкер и Шелаин [11] в дальнейшем показали, что кристаллические формы натрийплутонилацетата и натрийуранилацетата идентичны. Окончательный вывод был сделан после прямого определения титрованием различия в степени окисления Pu(IV) и «окисленного» плутония [12].

Данные о трехвалентном состоянии плутония, полученные при индикаторных опытах, были скудны, но они позволили идентифицировать это состояние. Джеймс и Ляшапель [13] пытались обнаружить валентное состояние плутония ниже $4+$, но не получили определенных результатов. Риз [14] и Пиментель и Гофман [15] в индикаторных опытах получили аномальные результаты, которые легче всего было истолковать восстановлением плутония до валентного состояния ниже $4+$. Это побудило Конника, Мак-Ви и Шелаина [16] провести опыты, которыми они на макроколичествах установили существование плутония в трехвалентном состоянии. Вскоре независимо от них о трехвалентном состоянии плутония сообщили Хиндмен, Краус, Хаулэнд и Кеннингем [17], а также Мастик и Валь [18]. Неудачные попытки отличить Pu(III) от Pu(IV) в опытах с индикаторными количествами объяснялись недостаточностью сведений о носителях, позволяющих разделить эти две степени окисления. В настоящее время известно, что они легко могут быть разделены такими методами, как осаждение фениларсоната циркония, захватывающего Pu(IV) , или избирательной экстракцией растворителями.

Никогда не приводилось доказательств существования плутония в пятивалентном состоянии, основанных на индикаторных опытах. Существование плутония в этом состоянии было обнаружено лишь тогда [19], когда стали доступными макроколичества этого элемента.

Соединение PuO_2 , соответствующее степени окисления $2+$, идентифицировано Захариазеном [20, 21] рентгенографически на весьма небольших образцах соединений Pu(III) или Pu(IV) , которые были подвергнуты очень энергичному восстановлению.

ПОТЕНЦИАЛЫ И РАВНОВЕСИЯ

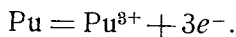
Определение потенциалов для различных степеней окисления по отношению друг к другу являлось одной из первых задач изучения химии плутония. Найдено, что некоторые из этих потенциалов достаточно близки между собой и что заметные количества плутония в трех и даже в четырех валентных состояниях могут находиться в равновесии друг с другом в водных растворах. О потенциалах и равновесиях между различными степенями окисления плутония см. ниже.

Потенциалы. Потенциалы или соответствующие им разности в значениях свободной энергии твердых соединений плутония различных степеней окисления сильно зависят от природы твердой фазы и должны указываться для индивидуальных соединений. Такие данные представлены в гл. 10 (см. также [22]) и здесь не рассматриваются. Последующее изложение будет в основном касаться потенциалов и равновесий, относящихся к химии водных растворов плутония.

Значительный успех был достигнут при установлении двух окислительно-восстановительных потенциалов при использовании лишь индикаторных количеств плутония. Так, Истмен, Фонтана и Вебстер [23] посредством измерения распределения индикаторных количеств плутония между различными расплавленными металлами и их солями показали, что плутоний более электроположителен, чем уран, и примерно так же электроположителен, как церий.

Потенциал пары $\text{Pu(IV)}-\text{Pu(VI)}$ был измерен в водном растворе только индикаторным методом. Верхний и нижний пределы этого потенциала удалось установить путем определения того, какие именно реагенты способны окислять Pu(IV) до Pu(VI) и какие способны восстанавливать Pu(VI) до Pu(IV) [6, 7, 24]. Гофман [25, 26] установил, что этот потенциал находится между $-0,77$ и $-1,1$ в на том основании, что плутоний окисляется бромом и не окисляется ионом трехвалентного железа. Орлеман и Броди [27] затем исследовали равновесие между Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Pu(IV) и Pu(VI) в азотнокислом растворе (плутоний присутствовал в индикаторных концентрациях) и вычислили из полученных данных значение $-1,08$ в для этого потенциала при 1 M концентрации H^+ , которое находится в согласии со значениями, полученными позднее. Попыток определить индикаторным методом другие потенциалы плутония не было сделано. Все последующие работы проводились на макроколичествах плутония.

Пара $\text{Pu(металл)}-\text{Pu(III)}$. По значению теплоты растворения металлического плутония в соляной кислоте, измеренному Вестрамом и Робинсоном [28], вычислен [22, 29] стандартный потенциал пары $\text{Pu(металл)}-\text{Pu(III)}$, соответствующий процессу



Оказалось, что $E^0 = 2,02$ в. Ошибка вычисления потенциала, повидимому, составляет $\pm 0,04$ в. Главным источником ошибки является неточность в оценке энтропии металлического плутония и Pu^{3+} .

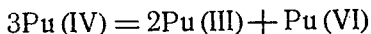
Потенциалы $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}-\text{Pu(V)}-\text{Pu(VI)}$. Стандартный потенциал плутониевых пар определить вообще не представляется возможным, так как почти все измерения э. д. с. и констант равновесия проведены при слишком высокой ионной силе, которая не допускает экстраполяции до бесконечного разведения. В случае Pu(IV) положение наиболее затруднительно, поскольку ионы четырехвалентного плутония при кислотности ниже $0,05\text{ M}$ не могут находиться в ощутимых концентрациях без образования гидроокиси в коллоидной форме и без частичного диспропорционирования на Pu(VI) и Pu(III) . Поэтому кажется почти невозможным провести какую-либо экстраполяцию экспериментальных значений активности Pu(IV) до нулевой ионной силы. Ввиду этого ниже обычно будут приводиться значения потенциалов при заданной кислотности, а не стандартные потенциалы. Если исходить из практических нужд, то эти данные имеют не меньшую ценность и их даже легче использовать, поскольку условия, к которым их бывает необходимо применить, подобны тем, в которых они были определены.

В дальнейшем будем употреблять термин «формальный потенциал» (E_f), который определяется как непосредственно измеренный потенциал цепи, приведенный к концентрациям взаимодействующих веществ, равным единице. Необходимо подчеркнуть, что поправка на коэффициент активности при этом не вводится. Формальный потенциал окислительно-восстановительной пары есть формальный потенциал реакции между ионами, составляющими данную пару, и парой водород — ион водорода.

Многие измерения э. д. с. цепей были проведены с применением в качестве электрода сравнения насыщенного хлоридом калия каломельного электрода. Эти цепи включают небольшой, но неизвестный диффузионный потенциал между насыщенным раствором хлорида калия и исследуемым раствором. Для выражения результатов измерений будет приводиться «формальный потенциал по отношению к каломельному

электроду», обозначаемый $E_{\text{с}}$. Он определяется как непосредственно измеренная э. д. с. цепи за вычетом потенциала каломельного электрода, приведенная к концентрации, равной единице, для веществ, взаимодействующих в плутониевом полужелателе. Состав раствора всегда будет указываться. Поэтому значения $E_{\text{с}}$ весьма близки к значениям, отнесенным к стандартному водородному электроду, и, за исключением самых точных измерений, эти значения не будут отличаться друг от друга. Потенциал насыщенного каломельного электрода принимается равным $-0,246$ в при 25° .

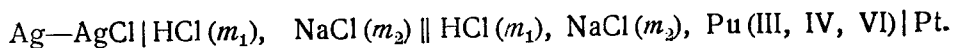
Для определения потенциалов пользовались как непосредственными измерениями э. д. с. цепей, так и определением констант равновесия. Потенциал пары $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ можно измерить непосредственно, причем он легко обратим, что объясняется переходом одного электрона при превращении без образования или разрушения связей. Это же утверждение справедливо и для пары $\text{Pu(V)}-\text{Pu(VI)}$, когда, как полагают, в равновесии участвуют ионы PuO_2^+ и PuO_3^{2+} (см. гл. 9). Пары $\text{Pu(IV)}-\text{Pu(V)}$, $\text{Pu(IV)}-\text{Pu(VI)}$ и $\text{Pu(III)}-\text{Pu(VI)}$ необратимы, что, по видимому, объясняется медленностью образования и разрушения связей, вследствие чего их потенциалы не поддаются непосредственному измерению. Однако относительные значения потенциалов этих пар могут быть получены путем измерения констант равновесия между тремя или четырьмя степенями окисления плутония. Так, изучение равновесия



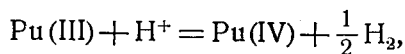
позволяет определить разницу между потенциалами пар $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ и $\text{Pu(IV)}-\text{Pu(VI)}$, причем, если потенциал пары $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ известен, то возможно вычислить и потенциал пары $\text{Pu(IV)}-\text{Pu(VI)}$. Константы равновесия, как правило, определялись спектрофотометрическим измерением количеств ионов различных степеней окисления.

Метод, в котором сочеталось исследование равновесия с непосредственными измерениями э. д. с., был использован также при установлении потенциала пары $\text{Pu(III)}-\text{Pu(VI)}$. Если плутонию в растворе, в котором он вначале весь присутствует в виде Pu(IV) , предоставить возможность частично диспропорционировать на Pu(III) и Pu(VI) , то концентрация Pu(III) всегда будет в два раза больше концентрации Pu(VI) и для определения относительных концентраций полного анализа не потребуется. Прямое измерение потенциала раствора приводит в таком случае к определению э. д. с. для этой части общей реакции, поскольку потенциал определяется только отношением концентраций. Можно сказать почти с полной уверенностью, что потенциал, экспериментально измеренный в растворе, соответствует потенциалу пары $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$, поскольку пара $\text{Pu(III)}-\text{Pu(VI)}$ необратима. Однако при равновесии эти обе части общей реакции должны иметь одинаковый потенциал; таким образом, измеренное значение потенциала подходит и для пары $\text{Pu(III)}-\text{Pu(VI)}$.

Соляная кислота. Наиболее интенсивно изучались окислительно-восстановительные потенциалы плутония в растворах соляной кислоты. Хиндмен [30, 31] произвел прецизионные измерения потенциалов пар $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ и $\text{Pu(III)}-\text{Pu(VI)}$ в 1 М HCl и растворах соляной кислоты и хлорида натрия с концентрацией Cl^- , приблизительно равной 1 М. Для этого была составлена цепь



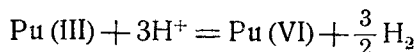
В этой цепи практически отсутствовал диффузионный потенциал, поскольку концентрации Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI) были всегда малы по сравнению с концентрациями соляной кислоты и хлорида натрия. Измерения проводили при $25 \pm 0,2^\circ$. Рабидо и Лемонс [32] также измерили потенциал пары Pu(III) — Pu(IV) в 1 M соляной кислоте при $25,2 \pm 0,1^\circ$, причем вместо серебряного электрода они использовали водородный. Формальный потенциал этой пары в 1 M HCl, иными словами потенциал реакции с парой $[H^+] - H_2$



$$E_f = -0,9703 \pm 0,0005 \text{ в.}$$

Это значение довольно хорошо совпадает со значением $-0,969$, найденным Хиндменом.

При измерении [30, 31] потенциала пары Pu(III) — Pu(VI) пользовались методом (описанным на стр. 196), при котором исходили из чистого Pu(IV) и давали ему возможность диспропорционировать. Для этого потенциала получено значение $-1,024 \text{ в.}$ Этот же потенциал можно вычислить по константе равновесия [33] реакции диспропорционирования Pu(IV) (с поправкой на восстановление под действием α -частиц [34]) и по потенциалу пары Pu(III) — Pu(IV). Такое вычисление потенциала для реакции

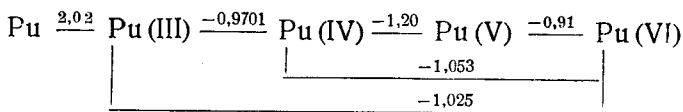


дает практически тот же результат:

$$E_f = -1,025 \pm 0,002 \text{ в.}$$

Потенциал пары Pu(V) — Pu(VI) не был измерен в солянокислом растворе, но Брюэр, Бромлей, Джиллес и Лофгрэн [22] установили поправку для перехода от 0,5 M ([19] и Конник, Мак-Ви, 1944) к 1,0 M HCl и для этого потенциала приводят значение $-0,91 \text{ в.}$

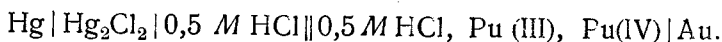
На основании этих данных получена [22, 34] нижеследующая схема формальных потенциалов плутония в 1 M HCl при 25° :



Хауленд, Краус и Хиндмен [35] определили формальный потенциал пары Pu(III) — Pu(IV) в 1 M HCl по отношению к каломельному электроду. Оказалось, что

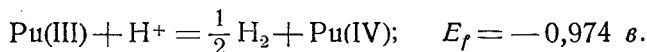
$$E_c = -0,966 \pm 0,005 \text{ в.}$$

Потенциал пары Pu(III) — Pu(IV) в 0,5 M HCl при 25° был измерен (Конник, Мак-Ви, 1944) при использовании цепи

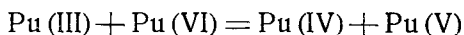


В этой цепи практически отсутствует диффузионный потенциал, поскольку концентрация плутония весьма мала по сравнению с концентрацией соляной кислоты. Результат измерений выражен как формаль-

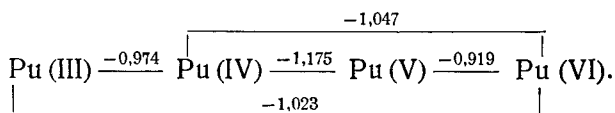
ный потенциал в 0,5 М НСl для реакции:



Потенциалы, охватывающие все степени окисления плутония в 0,5 М НСl, получают, сочетая это значение с данными Каша и Шелайна [33] для равновесия $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)} - \text{Pu(VI)}$ в 0,5 М НСl при 25° и с данными Конника, Каша, Мак-Ви и Шелайна [19] для равновесия

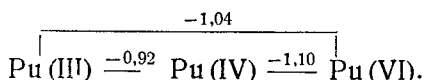


в 0,5 М НСl при температуре, приблизительно равной 25°. Таким образом была получена нижеследующая схема формальных потенциалов для плутония в 0,5 М НСl при температуре, приблизительно равной 25°:



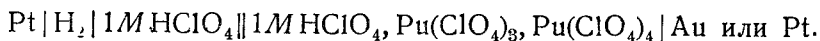
Потенциал пары $\text{Pu(V)} - \text{Pu(VI)}$ в солянокислом растворе при $\text{pH} = 3,18$ и ионной силе, приблизительно равной 0,01, был измерен Краусом и Муром [36] путем потенциометрического титрования Pu(VI) иодидом калия при комнатной температуре. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Значение E_c оказалось равным $-0,933 \pm 0,005 \text{ в.}$

Азотная кислота. Хиндмен [37] определил формальный потенциал пары $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ по отношению к каломельному электроду в 1 М HNO_3 при $25 \pm 3^\circ$. Он оказался равным $-0,916 \pm 0,006 \text{ в.}$ Для потенциала пары $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ в 1 М HNO_3 при температуре, приблизительно равной 30°, Хиндмен [30] сообщает значение $E_c = -1,04 \text{ в.}$ Это значение было получено экстраполяцией э. д. с., измеренных при несколько более низкой кислотности. Таким образом, для плутония в 1 М HNO_3 при 25—30° получена нижеследующая схема потенциалов E_c :

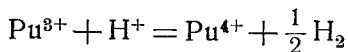


Потенциал пары $\text{Pu(V)} - \text{Pu(VI)}$ был вычислен по константе равновесия ее с парой $\text{HNO}_2 - \text{NO}_3^-$ (см. стр. 227 и сл.). В растворе с концентрациями 0,1 М HNO_3 , 0,1 М NaNO_3 и 0,1 М HNO_2 потенциал пары $\text{Pu(V)} - \text{Pu(VI)}$ оказался равным $-0,91 \text{ в.}$

Хлорная кислота. Формальный потенциал пары $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ в 1 М HClO_4 определен путем измерения э. д. с. цепи [32, 38]:



Для реакции

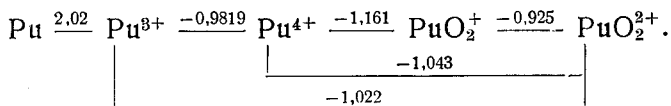


при $25,2 \pm 0,1^\circ$

$$E_f = -0,9821 \pm 0,0005 \text{ в.}$$

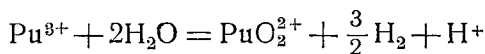
По этому значению и значению константы равновесия реакции диспропорционирования Pu(IV) [39] с поправкой на восстановление под действием α -частиц [34] вычислены формальные потенциалы пар, включающих Pu(VI) . Относительно Pu(V) в 1 М HClO_4 данных нет; константы

равновесия для пар Pu(III) — Pu(IV) и Pu(V) — Pu(VI) были, однако, измерены [39] в 0,1019 и 0,0520 М HClO₄ при 25° и ионной силе, равной единице (чтобы довести ее до этого значения, добавляли перхлорат натрия). Если взять среднее из двух найденных значений и принять, что значения констант равновесия не изменяются при переходе к 1 М HClO₄, то получится нижеследующая схема формальных потенциалов для плутония в 1 М HClO₄ при 25°:



Измерения [38] потенциала пары Pu(III) — Pu(IV) по отношению к водородному электроду в зависимости от температуры позволили вычислить $\Delta\bar{H}$ и $\Delta\bar{S}$ при 25°, которые оказались равными 13,5 ккал·моль⁻¹ и —30,6 э. е. соответственно.

Эванс [40] определил теплоту окисления Pu(III) до Pu(VI) четырехвалентным церием в 0,5 М HClO₄. По этим данным, для реакции



$\Delta\bar{H} = 77,8$ ккал. Пренебрегая теплотой разбавления раствора HClO₄ от 1 до 0,5 М, для этой реакции вычислением получают $\Delta\bar{S} = +24$ э. е. при 25°.

Сочетанием этих данных [34, 38] с приблизительно оцененным значением энтропии [22, 41, 49] Pu³⁺ были получены приближенные значения энтропий ионов в 1 М HClO₄ при 25°:

$$\bar{S}_{\text{Pu}^{3+}} = -41 \text{ э. е.}; \quad \bar{S}_{\text{Pu}^{4+}} = -87 \text{ э. е.}; \quad \bar{S}_{\text{PuO}_2^{2+}} = -31 \text{ э. е.}$$

По весьма приближенной оценке Брюэра, Бромлея, Джиллеса и Лофгрена [22], $\bar{S}_{\text{PuO}_2^+} = 0$ (см. также [49]).

Теплоты, свободные энергии и энтропии окисления металлического плутония водородными ионами до различных валентных состояний приведены [22] в табл. 35.

Таблица 35

Термодинамические свойства ионов плутония
в 1 М HClO₄ при 25°^a

Реакция	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\bar{S}$	$\Delta\bar{F}$
$\text{Pu} + 3\text{H}^+ = \text{Pu}^{3+} + \frac{3}{2}\text{H}_2$. .	— 141,8	— 6	— 139,9
$\text{Pu} + 4\text{H}^+ = \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2$. . .	— 128,3	— 37	— 117,2
$\text{Pu} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2^+ +$ $+ \frac{5}{2}\text{H}_2$	— 81	~ 33	— 90
$\text{Pu} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PuO}_2^{2+} +$ $+ 3\text{H}_2$	— 64,0	17	— 69,1

^a Для энтропии Pu³⁺ было принято приближенное значение, равное —41 э. е. [22, 41, 49].

Краус и Мур [42] измерили формальный потенциал пары $\text{Pu(V)} - \text{Pu(VI)}$ по отношению к каломельному электроду в хлорно-кислом растворе при pH около 3. Они сообщают значение этого потенциала $-0,935 \pm 0,015$ в при ионной силе 0,11 (для доведения которой до этого значения в раствор добавлялся перхлорат натрия) и отмечают, что эта пара при указанных условиях частично необратима.

Серная кислота. Прямое измерение формального потенциала пары $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ в 1 М H_2SO_4 по отношению к каломельному электроду, проведенное Хаулендом, Краусом и Хиндменом [35], дало значение $-0,75 \pm 0,02$ в при комнатной температуре. Сравнение этого значения со значением $-0,98$ в для 1 М HClO_4 ясно указывает на заметное связывание Pu(IV) в комплекс сульфатными ионами.

Хиндмен [43] пытался непосредственно измерить э. д. с. пары $\text{Pu(IV)} - \text{Pu(VI)}$, но обнаружил, что эта пара ведет себя необратимо. На основании окислительно-восстановительных реакций он пришел к выводу, что значение измеряемого потенциала находится между $-1,2$ и $-1,4$ в в 1 М H_2SO_4 при комнатной температуре.

Потенциалы в других кислых средах. Потенциал пары $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ был измерен также в различных кислых растворах, которые представляют общий интерес для химии плутония. Полученные значения представлены в табл. 36. Некоторые из этих значений были

Таблица 36

Значения э. д. с. пары $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ в различных средах

Раствор	Температура, °C	Метод	Э. д. с., в	Литература
1М CH_3COOH , 1 М CH_3COONa . . .	25	Цепь	$-0,40$	44
0,3М CH_3COOH , 0,1 М CH_3COONa , 0,05 М Na_2SO_4	25	Поляр.	$-0,781$	45
1 М HCl , 1 М HF	25	Цепь	$-0,50$	44
1 М HCl , 0,1 М H_3PO_4	25	»	$-0,80$	44
1 М HCl , 0,1 М H_3PO_4	75	»	$-0,81$	44
1 М HCl , 0,6 М H_3PO_4	25	»	$-0,59$	44
1 М HCl , 0,6 М H_3PO_4	75	»	$-0,60$	44
0,5 М H_2SO_4 , 0,6 М H_3PO_4	25	»	$-0,60$	44
0,5 М H_2SO_4 , 0,6 М H_3PO_4	75	»	$-0,61$	44
0,05 М H_2SO_4 , 9 М NH_4F	25	Поляр.	$< 0,87$	45
0,02 М H_2SO_4 , 0,18 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,18 М K_2SO_4	25	»	$-0,235$	45
0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,75 М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,05 М K_2SO_4	25	»	$-0,082$	45

измерены непосредственно в соответствующих цепях с насыщенным каломельным полуэлементом в качестве электрода сравнения; эти значения в третьей графе таблицы обозначены словом «цепь». Другие значения получены полярографически и там же обозначены сокращенно «поляр». Поразительная зависимость потенциала от состава раствора приписывается комплексообразованию с анионами. Как правило, Pu(IV) более прочно связывается в комплекс, чем Pu(III) .

Нейтральные и щелочные растворы. Непосредственных измерений окислительно-восстановительных потенциалов плутония в нейтральных

и щелочных растворах произведено не было. Однако по значениям констант равновесия реакций различных ионов плутония с одним или большим числом гидроксильных ионов и по потенциалам в 1 M растворе ионов H^+ могут быть приближенно вычислены [46, 47] потенциалы для других его концентраций.

При проведении вычислений принимали во внимание следующее. В нейтральном растворе, т. е. при концентрации водородных ионов, равной 10^{-7} M, трехвалентный плутоний находится в виде Pu^{3+} , как и в 1 M кислоте. Краус и Дэм [48] сообщили о наличии некоторой степени гидролиза $Pu(III)$ при концентрации ионов H^+ , примерно равной 10^{-7} M, но их опыты не кажутся убедительным. Во всяком случае, поправка на гидролиз существенно не изменит найденных значений потенциала. При этом также считали, что при 1 M концентрации OH^- трехвалентный плутоний присутствует в виде $Pu(OH)_3 \cdot xH_2O$ и что его произведение растворимости *

$$K = [Pu^{3+}][OH^-]^3 \simeq 10^{-20},$$

как и у гидроокиси лантана [49]. Принимали, что при концентрации H^+ , равной 10^{-7} M, и концентрации OH^- , равной 1 M, четырехвалентный плутоний существует в виде $Pu(OH)_4 \cdot yH_2O$.

Для произведения растворимости гидроокиси $Pu(IV)$ Каша [39] получил значение

$$K = [Pu^{4+}][OH^-]^4 \simeq 7 \cdot 10^{-56}.$$

Для первой константы гидролиза $Pu(V)$ Краус и Дэм [50] опубликовали значение

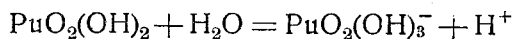
$$K = \frac{[H^+][PuO_2OH]}{[PuO_2^+]} = 2 \cdot 10^{-10}.$$

Они также приводят [51] нижеследующие значения двух констант для $Pu(VI)$, хотя из-за возможной полимеризации имеются некоторые сомнения относительно правильности этих значений:

$$K = \frac{[PuO_2(OH)^+][H^+]}{[PuO_2^{2+}]} = 2,0 \cdot 10^{-6},$$

$$K = \frac{[PuO_2(OH)_2][H^+]}{[PuO_2(OH)^+]} = 2,0 \cdot 10^{-6}.$$

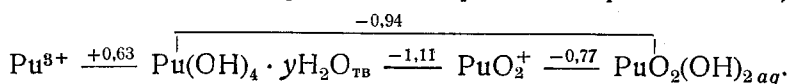
Имеются данные [51] о том, что дальнейший гидролиз $Pu(VI)$ происходит при pH около 10, но уравнение реакции гидролиза неизвестно. В целях получения хотя бы весьма приближенных значений потенциала предполагается, что для гидролиза по реакции



константа $K = 2 \cdot 10^{-10}$.

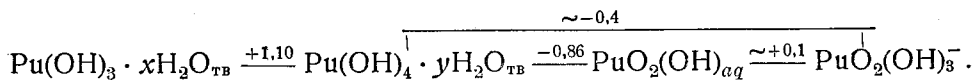
Приводимые ниже схемы потенциалов плутония (по отношению к нормальному водородному электроду) составлены с учетом всех перечисленных выше данных.

Для нейтральных растворов (концентрация H^+ равна 10^{-7} M):



* Здесь, как и далее, квадратные скобки обозначают концентрации, выраженные в молях на литр раствора.

Для основных растворов (концентрация OH^- равна 1M):

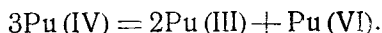


Краус [47] вычислил потенциалы этих пар для всего интервала рН от 0 до 14. Данные Крауса отличаются от приведенных выше, во-первых, потому, что его значения при наличии твердых фаз отнесены к концентрациям растворенных веществ, не равным единице, и, во-вторых, из-за различия в выборе значений некоторых констант равновесия.

Мур и Дэм [52] установили пределы возможных значений потенциала пары $\text{Pu}(\text{IV}) - \text{Pu}(\text{VI})$ в 45%-ном растворе карбоната калия путем изучения окислительно-восстановительных реакций в этом растворе. В этой среде как $\text{Pu}(\text{IV})$, так и $\text{Pu}(\text{VI})$ прочно связываются в комплексе карбонатными ионами. Указанные исследователи пришли к заключению, что потенциал этой пары лежит в пределах нескольких десятых вольта (около $-0,2$ в).

Равновесия. Близость друг к другу окислительно-восстановительных потенциалов $3+ -$, $4+ -$, $5+ -$ и $6+ -$ валентных состояний плутония в кислых растворах означает, что заметные количества трех или четырех из указанных степеней окисления могут существовать совместно в равновесии. Важность изучения этих равновесий для определения окислительно-восстановительных потенциалов была показана на стр. 198. Значение констант равновесия для общего понимания химии водных растворов плутония не может быть переоценено.

Равновесие $\text{Pu}(\text{III}) - \text{Pu}(\text{IV}) - \text{Pu}(\text{VI})$. Наиболее важным является равновесие, представляемое уравнением



В солянокислых, азотнокислых и хлорнокислых растворах потенциал пары $\text{Pu}(\text{III}) - \text{Pu}(\text{IV})$ достаточно близок к потенциалу пары

$\text{Pu}(\text{IV}) - \text{Pu}(\text{VI})$, и поэтому $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ могут существовать совместно в равновесии в заметных концентрациях. Например, если чистую соль $\text{Pu}(\text{IV})$ растворить в 0,5M HCl , раствор после стояния будет содержать некоторые количества $\text{Pu}(\text{III})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$. При 25° указанные степени окисления плутония в равновесии будут находиться в нижеследующих относительных количествах: 27,2% $\text{Pu}(\text{III})$, 58,4% $\text{Pu}(\text{IV})$ и 13,6% $\text{Pu}(\text{VI})$ (при этих условиях $\text{Pu}(\text{V})$ сравнительно неустойчив и составляет только 0,75%).

Это равновесие усиленно изучалось Каша [39] в хлорнокислых растворах, причем количества плутония различных степеней окисления определялись спектрофотометрическим мето-

дом. Полученные результаты с поправкой на восстановление, вызванное α -частицами плутония [34], представлены в табл. 37. Константа равновесия K_1 , выраженная через концентрации, а не активности, определяется

Таблица 37

Равновесие $\text{Pu}(\text{III}) - \text{Pu}(\text{IV}) - \text{Pu}(\text{VI})$ в растворах хлорной кислоты при 25°

Концентрация HClO_4 , мол/л	K_1	K_2
1,992	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-2}$
0,994	$0,009 \pm 0,002$	0,009
0,516 ^a	$0,13 \pm 0,03$	0,009
0,481	$0,23 \pm 0,03$	0,012
0,1019 ^a	40 ± 10	0,004

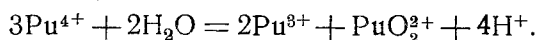
^a Для доведения ионной силы раствора до значения 1,0 добавляли перхлорат натрия.

уравнением

$$K_1 = \frac{[\text{Pu (III)}]^2 [\text{Pu (VI)}]}{[\text{Pu (IV)}]^3}.$$

Можно отметить, что процент плутония в различных степенях окисления не меняется с изменением его общей концентрации, если только средняя степень окисления остается постоянной.

Данные табл. 37 показывают, что K_1 , как и следовало ожидать, значительно изменяется с изменением кислотности. Полагают, что истинная суммарная реакция отвечает уравнению



Значения K_2 в табл. 37 вычислены в предположении, что протекает именно эта реакция. Данные таблицы показывают также, что значения K_2 гораздо более постоянны, чем значения K_1 .

Каша и Шелаин [33] изучали это же равновесие в солянокислом растворе; их данные с поправкой на восстановление, вызываемое α -частицами [34], приведены в табл. 38, в которой использованы те же обозначения. Колебания значений K_2 , по крайней мере частично, происходят из-за изменений коэффициента активности, поскольку ионная сила раствора не поддерживалась постоянной. Кроме того, как известно, Pu(IV) и Pu(VI) ионами хлора связываются в комплекс (см. гл. 9). Комплексообразование Pu(IV) оказывает большее влияние на равновесие, поэтому значения K_2 в растворах соляной кислоты обычно меньше, чем в хлорной кислоте.

Данные табл. 38 с несомненностью указывают на наличие громадного температурного коэффициента константы равновесия. Поскольку ΔF невелико, большое значение ΔH должно обуславливаться значительным увеличением энтропии при диспропорционировании Pu(IV) на Pu(III) и Pu(VI). Энтропии ионов находятся в согласии с этим представлением, и изучение изменения этого равновесия с температурой было использовано для получения первого значения энтропии Pu(IV).

По значениям э. д. с., измеренным Хиндменом [30, 31], может быть вычислена константа равновесия Pu(III) — Pu(IV) — Pu(VI) в солянокислом растворе с добавкой хлорида натрия до 1,00 M концентрации Cl^- при температуре 25°. Полученные данные приведены в табл. 39. Константы K_1 и K_2 относятся к тем же реакциям, что и в табл. 37 и 38. Приведенные данные показывают, что в условиях этих опытов, когда ионная сила и концентрация ионов хлора в растворе поддерживаются

Таблица 38

Равновесие Pu (III) — Pu (IV) — Pu (VI)
в растворах соляной кислоты

Концентрация HCl, моли/л	Температура, °C ($\pm 0,5$)	K_1^a	K_2^b
1,545	25,0	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
0,950	25,0	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
~0,5	25,0	$0,053 \pm 0,005$	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$
0,474	25,0	$0,065 \pm 0,005$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
0,244	25,0	$2,1 \pm 0,2$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
0,183	25,0	$6,5 \pm 0,5$	$7,3 \cdot 10^{-3}$
1,545	70,0	0,26	1,5
0,950	70,0	4,1	3,3
~0,5	70,0	24	—
0,474	70,0	49	2,5

^a Для реакции $3 \text{Pu (IV)} \rightleftharpoons 2 \text{Pu (III)} + \text{Pu (VI)}$.

^b Для реакции $3 \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+$.

постоянными, зависимость равновесия от концентрации водородных ионов получается примерно четвертой степени. Это согласуется с предположением, что в растворе присутствуют ионы Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} или хлоридные комплексы этих ионов.

По данным, приведенным на стр. 198 о потенциалах в 1 М HNO_3 , может быть вычислено весьма приближенное значение $K_1 = K_2 = 4 \cdot 10^{-7}$. Значения э. д. с., использованные в этом вычислении, частично были получены при-

близительно при 25° , частично при 30° и потому, строго говоря, не могут быть сравнимы.

В сернокислых и других растворах, в которых $\text{Pu}(\text{IV})$ в значительной мере стабилизируется комплексобразованием, константа равновесия становится очень малой и заметные количества $\text{Pu}(\text{III})$, $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$

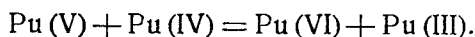
Таблица 39
Равновесие $\text{Pu}(\text{III}) - \text{Pu}(\text{IV}) - \text{Pu}(\text{VI})$
в растворах HCl и NaCl при 25°

Концентрация HCl , моли/л	Концентрация NaCl , моли/л	K_1	K_2
0,990	0,011	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
0,538	0,462	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
0,268	0,732	0,29	$1,5 \cdot 10^{-3}$

в таких растворах не могут существовать совместно.

При уменьшении кислотности раствора равновесие сдвигается в сторону образования $\text{Pu}(\text{VI})$ и $\text{Pu}(\text{III})$ до тех пор, пока не начнет выпадать гидроокись четырехвалентного плутония. Это происходит при pH около 1, если концентрация Pu^{4+} приблизительно равна 10^{-3} М. При дальнейшем уменьшении кислотности равновесие изменяется в обратном направлении — в сторону четырехвалентного состояния — и диспропорционирование $\text{Pu}(\text{IV})$ становится незначительным [47].

Равновесие $\text{Pu}(\text{III}) - \text{Pu}(\text{IV}) - \text{Pu}(\text{V}) - \text{Pu}(\text{VI})$. Это равновесие представляется уравнением

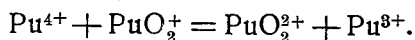


Оно изучалось [39] в растворе хлорной кислоты при 25° , причем ионная сила раствора поддерживалась равной 1,0 добавлением перхлората натрия. Значения константы равновесия K , определяемой уравнением

$$K = \frac{[\text{Pu}(\text{VI})][\text{Pu}(\text{III})]}{[\text{Pu}(\text{IV})][\text{Pu}(\text{V})]},$$

были найдены для 0,1019 М и 0,0520 М HClO_4 и оказались равными 10,7 и 7,4. В 0,5 М HCl , в которой $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ частично связаны в комплекс, K равна 8,5 при температуре около 25° [19]. Порядок величины этой константы был проверен в других работах (Конник, Кинг и Мак-Ви, 1944 г.). Каша и Шелаин [33] сообщают для указанной константы приближенное значение, равное 14, в 0,244 М и 0,183 М HCl при 25° .

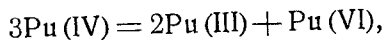
Рассматриваемое равновесие имеет несколько интересных особенностей. Равновесие между ионами, которые, как считают, существуют в этих растворах (если не учитывать комплексобразования с хлорными ионами), можно выразить уравнением



Это уравнение показывает, что равновесие не зависит от кислотности раствора. Равновесие, однако, может быть сдвинуто изменением ионной силы или комплексобразованием.

Если предположение, сделанное относительно природы присутствующих в растворе ионов, правильно, то взаимодействие между находящимися в равновесии ионами включает только передачу электрона, но не образование или разрушение связи плутоний — кислород. Такое равновесие должно устанавливаться быстро, что в действительности и обнаружено, по крайней мере для растворов [19] с концентрацией плутония, превышающей 10^{-3} М.

В условиях, при которых равновесие между четырьмя степенями окисления устанавливается быстро, равновесие, выражаемое уравнением

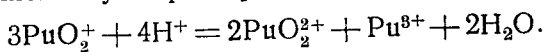


достигается лишь медленно. В результате может получиться любопытное положение, при котором четыре валентных состояния плутония находятся в равновесии по отношению к одной реакции, в то время как три из них не находятся в равновесии по отношению к другой.

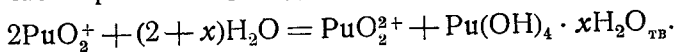
В сернокислых растворах константа рассматриваемого равновесия не определена. Вследствие значительной стабилизации Pu(IV) при образовании сульфатных комплексов эта константа должна быть весьма мала (примерно около 10^{-3}). Равные количества Pu(III) и Pu(VI), смешанные в сернокислом растворе, быстро и почти полностью превращаются в Pu(IV) и Pu(V). Последний затем диспропорционирует с измеримой скоростью на Pu(IV) и Pu(VI).

Другие равновесия. Можно указать еще три равновесия между степенями окисления плутония 3+, 4+, 5+ и 6+, но в действительности они выводятся из двух, рассмотренных на стр. 202 и сл. Только два из этих трех равновесий будут приведены ниже.

В 1 М HClO₄ наиболее важным равновесием, охватывающим три степени окисления плутония, является уже рассмотренное равновесие между Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI). При несколько более низкой кислотности и малых концентрациях плутония в растворах, в которых отсутствует комплексообразование, ионы Pu(V) становятся преобладающими по сравнению с ионами Pu(IV); существующее в этих условиях равновесие представляется суммарной реакцией [39, 47]



При дальнейшем понижении кислотности равновесие будет продолжаться сдвигаться в сторону Pu(V) до тех пор, пока не начнет образовываться гидроокись Pu(IV), что стабилизирует четырехвалентное состояние плутония, которое, таким образом, снова становится преобладающим. Суммарная реакция, включающая промежуточные степени окисления, в этом случае выражается [47] уравнением



Эта реакция не зависит от концентрации кислоты. По произведению растворимости гидроокиси Pu(IV) и данным для равновесия в 0,0520 М HClO₄ и 0,94 М NaClO₄ [39] была вычислена константа равновесия:

$$K = \frac{[\text{PuO}_2^{2+}]}{[\text{PuO}_2^+]^2} = 4 \cdot 10^3.$$

Таким образом, при низкой общей концентрации плутония, находящегося в равновесии с ионами PuO₂²⁺ и гидроокисью плутония (IV), могут существовать ионы PuO₂⁺ в заметной концентрации. При понижении

кислотности до pH, равного 6, гидролиз PuO_2^{2+} стабилизирует шести- и четырехвалентные состояния плутония по сравнению с PuO_2 . Этот ион при равновесии в указанных условиях и даже при более высоких значениях pH теряет свое преобладающее значение. В этой области Pu(IV) устойчив по отношению к диспропорционированию по любой схеме.

СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Знание окислительно-восстановительных потенциалов позволяет решить вопрос, будет ли данный реагент окислять или восстанавливать плутоний. Не менее важно бывает иметь хотя бы некоторое представление о скорости, с которой будет протекать данная реакция. Кинетика реакций плутония представляет обширную область, которая исследована лишь поверхностно. Тем не менее относительно скоростей этих реакций получено много полезных сведений и положено начало выяснению механизма реакций плутония.

Представляется возможным вывести некоторую качественную зависимость между скоростью реакций окисления и восстановления плутония и природой его ионов. В 1 М HClO_4 плутоний в 3+-, 4+-, 5+- и 6+-валентных состояниях присутствует соответственно в виде ионов Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ и PuO_2^{2+} . Все эти ионы гидратированы в весьма высокой степени. Окисление Pu^{3+} до Pu^{4+} , или обратная реакция, является реакцией с переходом одного электрона, при которой не происходит образования или разрушения связей для плутония. Поэтому следует ожидать, что эта реакция будет протекать очень быстро с другим одноэлектронным восстановителем или окислителем, при действии которого не будет происходить изменения числа связей (как, например, у пары $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$). С реагентами, которые обычно взаимодействуют с изменением числа электронов на два, например $\text{Sn}^{2+} - \text{Sn}^{4+}$ и $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{SO}_4^{2-}$, окисление Pu(III) или восстановление Pu(IV) должно протекать значительно медленнее, однако в зависимости от природы реагента скорость реакции может быть разной — от малой до слишком большой, чтобы она могла быть измерена при обычных условиях.

Пара $\text{PuO}_2^+ - \text{PuO}_2^{2+}$ подобна паре $\text{Pu}^{3+} - \text{Pu}^{4+}$ в том отношении, что ей соответствует переход одного электрона без образования или разрушения связей. Поэтому соображения, высказанные относительно пары $\text{Pu}^{3+} - \text{Pu}^{4+}$ в равной мере справедливы и для пары $\text{PuO}_2^+ - \text{PuO}_2^{2+}$.

Паре $\text{Pu}^{4+} - \text{PuO}_2^+$ соответствует переход одного электрона, но в противоположность ранее рассмотренным парам здесь происходит образование или разрушение связей. Можно ожидать, что это образование связей обусловит медленное протекание реакций окисления и восстановления как с одно-, так и с двухэлектронными окислительно-восстановительными системами. Так, скорость реакции будет ограничена малой скоростью, с которой реагирует плутониевая пара, и будет еще более уменьшаться, если применяемым окислителем или восстановителем также присуща замедленность взаимодействия. Опытным путем было найдено, что одноэлектронные реагенты быстро вызывают окисление или восстановление в системе $\text{Pu}^{4+} - \text{PuO}$, если движущий потенциал достаточно высок. Так, Ce^{4+} быстро окисляет Pu(IV) в хлорнокислом растворе при комнатной температуре и лишь очень медленно в сернокислом растворе, где движущий потенциал значительно меньше из-за образования сульфатных комплексов Ce^{4+} и Pu^{4+} . Двухэлектронные реагенты взаимодействуют медленно, что иллюстрируется, например, мед-

ленным восстановлением PuO_2^+ сернистой кислотой. Влияние кислотности зависит от природы окислителя или восстановителя и от того, приобретает или отдает плутоний кислородные ионы в изучаемом процессе. Что касается самого плутония, то при увеличении кислотности можно ожидать уменьшения скорости окисления Pu(IV) до Pu(V) и по тем же причинам увеличения скорости восстановления Pu(V) до Pu(IV) . Скорость многих реакций, при которых Pu(IV) окисляется до Pu(VI) , заметно уменьшается с увеличением кислотности [ступенью, определяющей скорость суммарной реакции, является, повидимому, окисление Pu(IV) до Pu(V)].

Кроме одноэлектронных процессов, рассмотренных выше, существуют двухэлектронные: $\text{Pu}^{3+} - \text{PuO}_2^+$ и $\text{Pu}^{4+} - \text{PuO}_2^{2+}$. Для них характерно образование или разрушение связей, и поэтому им присуща известная замедленность. Реакция окисления или восстановления плутония двухэлектронными агентами может быть двухэлектронным или «принудительно одноэлектронным» процессом*. Так, двухэлектронный восстановитель, будучи добавлен к Pu(VI) , может либо непосредственно восстановить Pu(VI) до Pu(IV) , либо сперва восстановить Pu(VI) до Pu(V) (принудительно одноэлектронный процесс), а затем уже восстановить Pu(V) (одноэлектронный или двухэлектронный процесс). Невозможно, повидимому, предсказать, какой путь легче, однако во многих случаях решение этого вопроса найдено экспериментально. Например, ионы гидроксиламмония и сернистый ангидрид, о которых известно, что они легко действуют как двухэлектронные восстановители, восстанавливают Pu(VI) сперва до Pu(V) , а затем значительно медленнее восстанавливают Pu(V) до Pu(III) или Pu(IV) . Эти два примера дают, повидимому, возможность допустить, что большинство двухэлектронных восстановителей в действительности восстанавливают Pu(VI) сначала до Pu(V) , а не сразу до Pu(IV) . Неизвестно, восстанавливается ли Pu(V) двухэлектронными восстановителями сразу до Pu(III) , или это восстановление протекает через две последовательные принудительно одноэлектронные ступени.

Скорости реакций плутония в твердом состоянии в этой главе не рассматриваются, поскольку обычно они сильно зависят от степени дисперсности твердой фазы. Сведения об этом приводятся в некоторых случаях при описании методов получения соединений плутония в твердом состоянии (см. гл. 10).

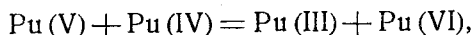
Окислительные и восстановительные реакции плутония могут быть подразделены на две группы: 1) реакции, в которых плутоний в одной степени окисления действует как окислитель, и в той же или в другой степени окисления выступает в качестве восстановителя, и 2) реакции, в которых окисление или восстановление плутония вызывается другими агентами. Эти две группы реакций в нижеследующих разделах рассматриваются отдельно.

Скорость самоокисления и самовосстановления плутония. Скорости реакций, в которых плутоний выступает и как окислитель и как восста-

* В случае, когда окислитель или восстановитель, обычно реагирующий с переходом двух электронов, «принужден» вызвать переход у плутония только одного электрона, говорят, что реакция является принудительно одноэлектронным процессом. Для осуществления такого процесса имеются две возможности: 1) два атома плутония одновременно окисляются или восстанавливаются одной молекулой окислителя или восстановителя, для чего необходимо столкновение трех частиц, и 2) окислитель или восстановитель реагирует с переходом только одного из своих электронов, превращаясь в неустойчивую промежуточную форму, которая затем быстро взаимодействует с другими атомами плутония.

новитель, в химии плутония имеют первостепенное значение, поскольку ими определяется скорость достижения равновесия между его различными валентными состояниями. Кроме того, как будет рассмотрено ниже, эти скорости часто оказывают влияние на взаимодействие плутония с другими окислителями или восстановителями.

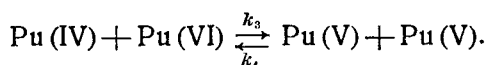
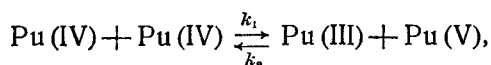
Скорость достижения равновесия, определяемого уравнением



уже рассматривалась на стр. 204 и сл., где указывалось, что это равновесие устанавливается быстро вследствие того, что реакция сопровождается только переходом одного электрона. В водных растворах пара $\text{Pu (V)} - \text{Pu (VI)}$ всегда, повидимому, находится в окислительно-восстановительном равновесии с парой $\text{Pu (III)} - \text{Pu (IV)}$.

В противоположность быстрому достижению этого равновесия, диспропорционирование Pu (IV) и Pu (V) в большинстве условий протекает медленно. Причина замедленности этой реакции приписывается в первом случае высокой энергии активации образования связи плутоний — кислород при превращении Pu (IV) в PuO_2^+ или PuO_2^{3+} , а во втором случае — той же энергии активации разрушения связи плутоний — кислород при превращении PuO_2^+ в Pu^{4+} . Поскольку в обоих случаях самой медленной ступенью реакции является превращение Pu (IV) в Pu (V) или обратно, следует ожидать, что обе реакции диспропорционирования имеют один и тот же механизм.

Механизм перехода от Pu (IV) к Pu (V) или обратно с участием только двух ионов плутония (это вероятнее, чем более сложные пути) может быть представлен следующими уравнениями:



Изучение скорости диспропорционирования Pu (V) в разбавленной соляной кислоте показало [19, 53], что реакция протекает по первому уравнению (справа налево). Опыты проводились при комнатной температуре в 0,5 М HCl . Значения константы k_2 , определяемой уравнением*

$$-\frac{d[\text{Pu (V)}]}{dt} = k_2 [\text{Pu (V)}] [\text{Pu (III)}],$$

приведены в табл. 40 для различных моментов течения реакции диспропорционирования. Для сравнения указаны также значения константы k_4 , определяемой уравнением

$$-\frac{d[\text{Pu (V)}]}{dt} = k_4 [\text{Pu (V)}]^2.$$

Этот закон для скорости диспропорционирования соответствует другому возможному механизму. Данные табл. 40 показывают, что зна-

* В этом уравнении $\frac{d[\text{Pu (V)}]}{dt}$ есть скорость изменения концентрации Pu (V) по принятому механизму. При проведении опытов Pu (V) расходовался также на восстановление Pu (IV) до Pu (II) . В числа, помещенные в табл. 40, внесена соответствующая поправка, и значения k_2 и k_4 отвечают приведенным для них уравнениям.

чения k_2 гораздо ближе к постоянству, чем значения k_4 , и, следовательно, уравнение, включающее k_2 , в пределах ошибок эксперимента соответствует опытным данным.

Это привело к выводу, что при данных условиях механизм диспропорционирования $Pu(V)$ включает реакцию между $Pu(V)$ и $Pu(III)$ с образованием $Pu(IV)$, которая и определяет скорость процесса. На основании опытных данных верхний предел значения k_4 при указанных кислотности и температуре может быть принят равным $0,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Зависимость k_2 от кислотности неизвестна с достаточной точностью, но приблизительное суждение о ней может быть составлено на основании данных Гевантмана и Крауса [54, 55] о зависимости увеличения концентрации $Pu(VI)$ от продолжительности диспропорционирования $Pu(V)$ в хлорнокислом растворе при $pH = 1,0$. По этим данным, значение k_2 может быть приблизительно оценено в $0,3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, что примерно в 12 раз меньше значения $3,5$ для $0,5 \text{ M HCl}$. Зависимость k_2 от концентрации водородных ионов лежит, повидимому, между первой и второй степенями.

Следует ожидать, что с увеличением концентрации водородных ионов скорость рассматриваемой реакции будет увеличиваться, поскольку при взаимодействии Pu^{3+} и PuO_2^+ с образованием двух ионов Pu^{4+} два иона кислорода, связанные с $Pu(V)$, должны быть нейтрализованы водородными ионами. Точное предсказание этой зависимости, конечно, невозможно. На основании зависимости скорости диспропорционирования $Pu(IV)$ от кислотности в хлорнокислых растворах [34] было вычислено, что скорость диспропорционирования $Pu(V)$ в этой среде пропорциональна первой степени концентрации водородных ионов.

При очень малых концентрациях $Pu(III)$ механизм диспропорционирования $Pu(V)$ правильно выражается уравнением для k_4 , а не уравнением для k_2 , поскольку в этих условиях k_2 начинает зависеть от концентрации $Pu(III)$. Приведенный выше верхний предел значения k_4 является единственным известным указанием на условия, при которых изменяется относительная значимость двух рассматриваемых механизмов реакции.

При кислотности, значительно более высокой или значительно более низкой, чем $0,5 \text{ M}$, величина k_4 может стать больше k_2 ; это определяется соотношением зависимостей этих двух констант скорости от концентрации водородных ионов. Трудно предсказать, которая из них изменяется более с изменением концентрации водородных ионов, поскольку в обоих случаях для завершения реакции должны быть нейтрализованы два иона кислорода. Можно ожидать, что обе константы скорости имеют приблизительно одинаковую зависимость от концентрации водородных ионов и что при всех значениях кислотности, при которых концентрация $Pu(III)$ не становится очень малой, реакция протекает по механизму, соответствующему k_2 .

Таблица 40

Скорость диспропорционирования $Pu(V)$
в $0,5 \text{ M HCl}$ при комнатной температуре ^a

Время, часы	$Pu(V)$, %	$Pu(III)$, %	k_2 , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	k_4 , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
3	38,0	4,7	3,5	0,43
5	29,6	7,2	3,5	0,84
7	20,8	9,3	3,2	1,5
9	14,2	9,8	3,5	2,5
11	10,0	9,5	3,5	3,4

^a $\Sigma [Pu] = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

При понижении кислотности примерно до рН, равного 3,5, скорость диспропорционирования сильно уменьшается и в интервале рН от 3,5 до 9 растворы Pu(V), если они не слишком концентрированы [56], остаются «стабильными» в течение нескольких суток. Истолкование кинетических данных затруднено взаимодействием плутония с продуктами, образовавшимися под действием его α -частиц. При указанной кислотности это взаимодействие является, вероятно, более важным фактором, чем диспропорционирование, и на его счет может быть отнесена наблюдаемая «стабильность» Pu(V) в условиях, при которых он, как

Таблица 41

Скорость диспропорционирования
Pu (IV) при 25°

Кислота	Концентрация H^+ , моли/л	k_1 , л·моль ⁻¹ ·час ⁻¹
Хлорная	1,992	$\sim 10^{-1}$
	0,994	$0,09 \pm 0,03$
	0,516 ^a	$0,09 \pm 0,3$
	0,481	$0,75 \pm 0,12$
	0,1019 ^a	150 ± 80
Соляная	1,545	$0,025 \pm 0,015$
	0,950	$0,19 \pm 0,06$
	$\sim 0,5$	$0,6 \pm 0,2$
	0,474	$3,3 \pm 0,5$
	0,244	11 ± 2
	0,183	64 ± 7

^a Для поддержания ионной силы, равной 1,00, добавлялся перхлорат натрия.

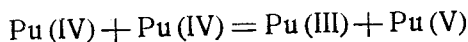
цами [34], приведены в табл. 41. Установлено, что в каждом опыте скорость диспропорционирования пропорциональна квадрату концентрации Pu(IV). В хлорной кислоте с $\mu = 1,00$ значения k_1 обратно пропорциональны кубу концентрации водородных ионов.

Полное уравнение скорости с учетом обратной реакции имеет вид:

$$-\frac{d[Pu^{4+}]}{dt} = \frac{3k_1^1 [Pu^{4+}]^2}{[H^+]^3} - \frac{3k_1^1 [Pu^{3+}]^2 [PuO_2^{2+}] [H^+]}{[Pu^{4+}]},$$

где k_1^1 при 25° и $\mu = 1,00$ (в хлорнокислых растворах) равна $0,13 \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$ (опытные значения k_2 приведены в табл. 37).

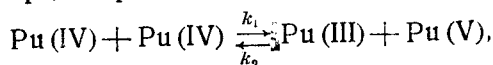
В значениях k_1 для солянокислых растворов, приведенных в табл. 41, обнаруживается обратная пропорциональность этой константы 3,5 степени концентрации кислоты. На этой зависимости сказывается влияние как ионной силы раствора и комплексообразования (с ионами хлора), так и концентрации водородных ионов. Пользуясь тем, что константа скорости прямой реакции



должна быть равна константе скорости обратной реакции, умноженной на константу равновесия, можно проверить, насколько согласуются

считают, должен быть термодинамически неустойчив и должен диспропорционировать на другие степени окисления.

Скорость диспропорционирования Pu(IV) на Pu(III) и Pu(VI) в соляной кислоте изучали Каша и Шелаин [33] и Каша [39] в хлорной кислоте. Механизм диспропорционирования Pu(IV), как ожидают, должен соответствовать уравнению, обратному тому, которое определяет скорость диспропорционирования Pu(V), т. е.



с дальнейшим быстрым окислением Pu(V) до Pu(VI) четырехвалентным плутонием. На этом основании уравнение скорости реакции будет следующим:

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = 3k_1 [Pu(IV)]^2.$$

Данные о скорости реакции, исправленные на восстановление α -части-

имеющиеся данные для скорости диспропорционирования Pu(V) и Pu(IV) в 0,5 М соляной кислоте. По значению k_2 для диспропорционирования Pu(V) в 0,5 М HCl при комнатной температуре (табл. 40) были вычислены значения k_1 для 0,5 и 0,474 М соляной кислоты. Они оказались соответственно равными 1,3 и 1,6 л · моль⁻¹ · час⁻¹. Совпадение с непосредственно измеренными значениями, приведенными в табл. 41, следует признать хорошим, принимая во внимание неизвестную разность температур, для опыта приблизительно с 0,5 М HCl и плохим для опыта с 0,474 М HCl.

Скорость окисления и восстановления плутония другими реагентами.

Изучению скорости взаимодействия плутония с различными окислителями и восстановителями было посвящено большое число исследований, поскольку знания в этой области были очень важны для разработки методов экстракции, выделения и очистки плутония. К сожалению, значительная часть этих исследований имела только качественный характер, ибо при их выполнении необходимо было лишь знать, протекает ли реакция в данных условиях до конца, или нет. Таким образом, хотя относительно многих реакций известно, быстро или медленно они протекают, для большинства из них истинные скорости реакций не определены.

Многие из этих данных получены в опытах с индикаторными количествами плутония; возможности аналитических методов к тому времени ограничивались раздельным определением Pu(VI) и суммы Pu(III) и Pu(IV). Поэтому из опытов с индикаторными количествами плутония практически не получено никаких данных относительно скорости окисления и восстановления для пары Pu(III) — Pu(IV). Пятивалентное состояние плутония к тому времени еще не было известно. Результаты опытов с индикаторными концентрациями плутония, как выяснилось впоследствии, оказались искаженными. После выполнения значительной части работ выяснилось, что применявшийся метод раздельного определения Pu(VI) и суммы Pu(III) и Pu(IV) (лантанфторидный метод) дает неправильные результаты в том случае, если в реакционной среде отсутствует окислитель, поддерживающий необходимые окислительные условия [57]. За время анализа происходит, повидимому, частичное восстановление плутония, обусловливаемое присутствием в применяемых растворах загрязнений, обладающих восстановительными свойствами. Известно несколько окислителей, пригодных для «стабилизации» (поддержания) окислительных условий. Однако до тех пор, пока данный окислитель не будет испытан, ничего определенного сказать о его пригодности для этой цели нельзя. В большинстве подлежащих рассмотрению работ отсутствие стабилизирующего окислителя во время анализа будет расцениваться как повод для признания неполноценности результатов.

Лантанфторидный метод анализа индикаторных количеств плутония состоит в осаждении фторида лантана из кислого раствора в строго заданных условиях и определении доли плутония, соосадившегося совместно с фторидом лантана. Pu(III) и Pu(IV) осадком уносятся практически полностью, а Pu(VI) остается в растворе. Поведение Pu(V) при таком методе анализа точно не известно, но, по аналогии с нептунием (в условиях, когда он, как полагают, находится в пятивалентном состоянии), считают, что Pu(V) соосаждается с фторидом лантана. В присутствии бихромата в качестве реагента, стабилизирующего окислительные условия, Pu(V), повидимому, окисляется до Pu(VI) и поэтому не увлекается фторидом лантана в осадок.

Если скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации окисляемого или восстанавливаемого иона плутония, то доля

плутония, окисленного или восстановленного за данный промежуток времени, не зависит от концентрации плутония. При макроколичествах плутония обычно имеют место реакции первого порядка по отношению к реагирующим ионам плутония и указанное выше положение соблюдается. Однако в некоторых случаях зависимость скорости реакции от концентрации бывает иная и тогда концентрация становится весьма важным фактором, определяющим скорость реакции. Почти все реакции индикаторных количеств плутония являются реакциями первого порядка по отношению к концентрации плутония, поскольку реакции более высоких порядков при таких низких концентрациях становятся весьма маловероятными.

Механизм окисления $Pu(IV)$ до высшей степени окисления в общих чертах можно себе представить двояко: 1) непосредственное окисление плутония окислителем и 2) окисление, проходящее через диспропорционирование. Первый путь ясен, второй требует пояснения. В этом случае одновременно происходит диспропорционирование $Pu(IV)$ на $Pu(III)$ и $Pu(VI)$ и окисление $Pu(III)$ до $Pu(IV)$ окислителем. Окончательным результатом реакции является окисление $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$. Когда окисление $Pu(III)$ до $Pu(IV)$ окислителем происходит быстро, скорость суммарной реакции определяется скоростью диспропорционирования $Pu(IV)$, которая рассматривалась на стр. 207 и сл. Данные, имеющиеся по этому вопросу, часто позволяют решить, отвечает ли такому механизму наблюдаемая скорость реакции. Как правило, механизм окисления через диспропорционирование приобретает большее значение при высоких концентрациях плутония и при низких концентрациях окислителя. Окисление плутония в индикаторных концентрациях почти всегда должно происходить непосредственно.

Подобно этому существует два возможных механизма восстановления $Pu(V)$. Эта реакция может протекать при прямом восстановлении $Pu(V)$ или путем одновременного диспропорционирования $Pu(V)$ на $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ и восстановления $Pu(VI)$ до $Pu(V)$ восстановителем. Механизм восстановления во многих случаях также может быть определен путем сравнения наблюдаемой скорости реакции со скоростью диспропорционирования $Pu(V)$. Это же рассуждение применимо к восстановлению $Pu(VI)$ до $Pu(IV)$ или $Pu(III)$, поскольку, как правило, $Pu(VI)$ сперва восстанавливается до $Pu(V)$. Высокие концентрации плутония и низкие концентрации восстановителя в этом случае благоприятны для механизма с диспропорционированием, а при индикаторных количествах плутония можно ожидать по преимуществу прямого восстановления.

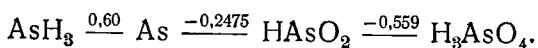
При диспропорционировании $Pu(V)$ скорость реакции определяется взаимодействием между $Pu(V)$ и $Pu(III)$ (см. стр. 207 и сл.). Если начальная концентрация $Pu(III)$ весьма мала, реакция этим путем проходит исключительно медленно. Однако при восстановлении $Pu(V)$ или $Pu(VI)$ этого почти никогда не бывает из-за трудности приготовления растворов $Pu(V)$ и $Pu(VI)$, свободных от плутония низших степеней окисления. Обычно в таких растворах присутствует от 2 до 10% $Pu(IV)$, который восстановителем переводится в $Pu(III)$, и начинает действовать с приемлемой скоростью механизм восстановления $Pu(V)$ с диспропорционированием. В дальнейшем, при описании многих реакций, будет указываться, что восстановление плутония ниже пентавалентного состояния происходит по механизму диспропорционирования $Pu(V)$. Для этих случаев известно, что в начале восстановления действительно присутствовали, или могли присутствовать, заметные количества $Pu(III)$.

На скорость окисления или восстановления плутония оказывает сильное влияние связывание реагирующих ионов в комплекс различными

отрицательно заряженными ионами. Если с окислителем или восстановителем могут реагировать только ионы плутония, не связанные в комплекс, и скорость реакции определяется первой степенью концентрации этих ионов, то уменьшение скорости реакции точно пропорционально уменьшению концентрации не связанных в комплекс ионов. Это явление особенно заметно для четырехвалентного состояния плутония, поскольку Pu(IV) весьма прочно связывается в комплекс многими отрицательными ионами. Так, уже давно известно, что скорость окисления Pu(IV) бихроматом значительно меньше в серной кислоте, чем в азотной или соляной кислотах той же концентрации.

В последующих разделах приводятся скорости взаимодействия плутония с различными окислителями и восстановителями (расположенными в порядке латинского алфавита по названиям элементов). При составлении этой сводки имелось в виду дать критический обзор сведений, полученных по данному вопросу, и поэтому в нее включено все то, что может представить интерес. Данные, относящиеся к весьма специфическим условиям, обычно опускались, если их включение не способствовало пониманию описываемых реакций. Схемы потенциалов для всех рассматриваемых элементов заимствованы у Латимера [49], за исключением тех случаев, где это специально оговорено.

Мышьяк

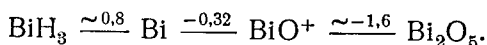


Краус, Хаулэнд и Хиндмен [58] сообщают об изменении окраски солянокислого раствора макроколичеств Pu(VI) при действии мышьяковистой кислоты. Это изменение указывает на весьма быстрое восстановление Pu(VI) до Pu(IV) . Однако Мак-Ви (данные не опубликованы), пытаясь повторить этот опыт при тех же условиях (т. е. при концентрациях $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ M Pu(VI)}$, $0,1 \text{ M HAsO}_2$ и $1,6 \text{ M HCl}$), не обнаружил при комнатной температуре в течение нескольких дней никаких признаков восстановления Pu(VI) до низшей степени окисления. После стояния раствора в течение нескольких недель образовался темноокрашенный осадок, что указывает на медленное восстановление плутония до какой-то более низкой степени окисления.

Краус, Хаулэнд и Хиндмен [58] в течение 24 час. не обнаружили восстановления до Pu(III) при действии $0,17 \text{ M HAsO}_2$ в $0,75 \text{ M HCl}$ на $0,02 \text{ M}$ раствор Pu(IV) при комнатной температуре. Цвет раствора Pu(IV) указывал на то, что они имели дело с Pu(IV) в коллоидном состоянии. Однако по аналогии с медленным восстановлением Pu(VI) до Pu(V) мышьяковистой кислотой можно считать, что при этих условиях происходит, повидимому, и медленное восстановление Pu^{4+} до Pu^{3+} .

Мышьяковистая кислота является сравнительно слабым двухэлектронным восстановителем, при окислении которого происходит образование двух связей мышьяк — кислород, а поэтому неудивительно, что она медленно восстанавливает плутоний.

Висмут



Взаимодействие плутония с висмутатом натрия имеет такой характер, который затрудняет точное истолкование этой реакции. Технический висмутат натрия является твердым телом неопределенного состава с окислительным потенциалом, приблизительно равным $-1,6 \text{ в}$. Не установлено, происходит ли окисление Pu(IV) до Pu(VI) на поверхности.

висмутата натрия или в растворе, однако имеются данные об увеличении скорости окисления в некоторых условиях при увеличении количества твердой фазы [59]. Это можно отнести за счет увеличения поверхности, на которой может протекать реакция, или за счет большего приближения к состоянию насыщения по отношению растворимой формы висмутата натрия. Степень перемешивания, повидимому, имеет значение в обоих случаях. Твердый висмутат натрия нестойк в контакте с водными растворами, и скорость его разложения увеличивается с повышением температуры и увеличением кислотности. В некоторых экспериментальных работах эффективная концентрация висмутата натрия вследствие его разложения подвергалась, повидимому, большим изменениям за время опыта. Кроме того, сам состав твердой фазы может быть переменным. Приводимые ниже истолкования рассматриваемой реакции могут оказаться неправильными из-за влияния некоторых из указанных факторов, а поэтому к ним следует относиться с осторожностью. Следует считать особенно неточным сравнение данных различных исследователей.

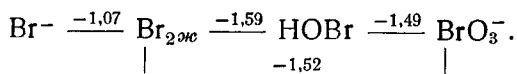
Первая попытка использовать висмутат натрия в качестве окислителя для плутония была сделана Гарнером [60]. Его работа была проведена на индикаторных концентрациях плутония в хлорнокислых растворах. Полученные им значения скорости окисления занижены по сравнению с результатами других исследований, причиной чего, повидимому, является отсутствие перемешивания.

Единственными данными о скорости окисления Pu(IV) до Pu(VI) висмутатом натрия при макроконцентрациях плутония являются данные Хиндмена и Хауленда [61, 62]. Они нашли спектрофотометрическим методом, что в 5 М HNO₃ при комнатной температуре 3 · 10⁻³ М Pu(IV) менее чем за 5 мин. полностью окисляется до Pu(VI) при концентрации висмутата натрия 0,84 г/л.

Этот результат указывает на то, что реакция идет значительно быстрее в отсутствие сильных комплексообразующих агентов для четырехвалентных ионов, или на то, что при высоких концентрациях плутония скорость реакции больше, чем при индикаторных.

Относительно скорости окисления Pu(III) до Pu(IV) висмутатом натрия данных нет, однако она, повидимому, должна быть очень большой, поскольку висмутат натрия в сернокислом растворе быстро окисляет Ce(III) до Ce(IV).

Бром



Бромат был испытан Сиборгом и Валем [6] в качестве окислителя для превращения Pu(IV) в Pu(VI). Они нашли, что в 1 М H₂SO₄ в присутствии 0,1 М BrO₃⁻ и 0,1 М Br₂ за 20 мин. при 80° окисляется менее 15% плутония. Бофэ [63, 64] изучал окисление индикаторных концентраций плутония в сернокислом растворе. Ни в одном случае за 30 мин. при комнатной температуре не наблюдалось заметного окисления до Pu(VI) при концентрациях 0,1—3,0 М H₂SO₄ и 0,3 М BrO₃⁻. При 95° в 0,05 М H₂SO₄ за 1 час окислялось более 90% плутония. Данные Бофэ позволяют вычислить, что в 0,25 М H₂SO₄ при температуре 95° и 0,3 М BrO₃⁻ 50% плутония окисляется приблизительно за 40 мин. Как видно, скорость окисления уменьшается при увеличении концентрации серной кислоты.

Скорость окисления индикаторных количеств Pu(IV) до Pu(VI) броматом в азотнокислом растворе изучалась Гофманом [25]. Он на-

шел, что при 95° в 0,2 М HNO₃ при 0,2 М BrO₃⁻ 50% плутония окисляется примерно за 13 мин. В 1,2 М HNO₃ скорость окисления составляла всего лишь 0,7 от указанной выше.

Единственным исследованием скорости окисления плутония, взятого в макроконцентрациях, является работа Мастика и Валя [65]. Они сообщают, что при действии избытка 0,1 М BrO₃⁻ при 85° на 0,2 М Pu(IV) в 0,60, 1,0 и 2,0 М HNO₃ за 4 часа окисляется 99% плутония или даже более. Сравнивая эти данные с данными Гофмана для 1,2 М HNO₃, можно заметить, что Мастик и Валь наблюдали несколько большую скорость, хотя температура была на 10° ниже. Это свидетельствует о том, что при высоких концентрациях плутония его окисление происходит по механизму диспропорционирования.

Визуальными спектрометрическими наблюдениями установлено, что при действии избытка 0,1 М BrO₃⁻ на 0,05 М раствор Pu(IV) в 0,5 н. HNO₃ при 40° 10—50% плутония окисляется до Pu(VI) в пределах 10 мин. (Мак-Ви, 1945 г.). Такая большая скорость реакции еще раз свидетельствует о том, что зависимость скорости от концентрации плутония имеет порядок выше первого, как это и должно быть при механизме с диспропорционированием.

Необходимо отметить, что в опытах по окислению плутония броматными ионами при нагревании раствора образовывались заметные количества брома из-за окисления воды. Особенно это наблюдалось при высокой кислотности раствора. Поэтому не исключена возможность, что в некоторых опытах окисление производилось не броматными ионами, а бромом.

Относительно скорости окисления броматом Pu(III) до Pu(IV) сведений нет, но реакция, повидимому, протекает быстро даже при комнатной температуре.

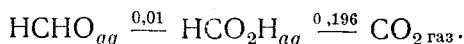
В 1 М H₂SO₄ потенциал пары Br₂—Br⁻, как полагают, несколько менее отрицателен, чем потенциал Pu(IV) — Pu(VI). Меняя кислотность и концентрации брома и ионов брома, можно заставить реакцию течь в любом направлении. Достаточных данных о скорости окисления Pu(IV) в сернокислом растворе не имеется, но есть некоторые сведения [6] о том, что восстановление Pu(VI) ионами брома при комнатной температуре в 1 М H₂SO₄ протекает медленно.

Гофман [66] нашел, что в 0,1 М HClO₄ при 0,12 М Br₂ и индикаторных концентрациях плутония время 50%-ного окисления Pu(IV) до Pu(VI) при 95° составляет менее 17 мин. Максвелл [67] изучал эту реакцию на макроконцентрациях плутония, окисляя его взятым в избытке жидким бромом в 1,5 М HNO₃. Он нашел, что при 50° время 50%-ного окисления плутония составляет около 4 час. При 25° скорость окисления оказалась значительно меньшей, а при 105° — соответственно большей.

Относительно скорости окисления бромом Pu(III) до Pu(IV) данных нет. Можно ожидать, что в разбавленных соляной, хлорной и азотной кислотах при комнатной температуре скорость окисления будет малой, по аналогии со скоростью окисления Pu(III) до Pu(IV) хлором.

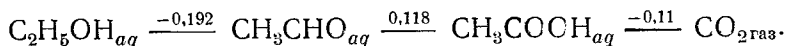
Pu(VI) можно восстановить ионами брома в азотнокислых, серно-кислых и хлорнокислых растворах высокой кислотности. Надежных данных о скорости этой реакции нет.

Углерод

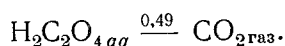


Формальдегид [68, 69], как сообщают, быстро восстанавливает индикаторные количества Pu(VI) до состояния, в котором плутоний может быть увлечен фторидом лантана, т. е. до Pu(III) , Pu(IV) или Pu(V) . Более 99% плутония восстанавливается, повидимому, в течение 1 часа при 35° в 1 н. HNO_3 , 0,5 н. HF и 0,7 М HCHO . Практически полное восстановление достигается также в 0,5 н. HNO_3 , 0,05 М H_3PO_4 и 0,3 М HCHO при комнатной температуре в течение 1 часа. Все анализы были проведены лантанфторидным методом без стабилизирующего окислителя, а поэтому правильность их остается под вопросом. Несколько опытов по восстановлению макроколичеств Pu(VI) формальдегидом дали необычные результаты [70]: скорость восстановления быстро убывала при возрастании концентрации плутония.

Восстановление Pu(VI) в азотнокислых растворах, содержащих муравьиную кислоту, изучалось весьма интенсивно. Пири и другие [71] отмечают, что восстановление Pu(VI) в этих растворах протекает трудно, если одновременно не происходит взаимодействия между муравьиной и азотной кислотами. В результате образуются азотистая кислота и окислы азота, которые и являются, повидимому, восстановителями плутония. Определенно можно сказать только то, что прямое восстановление Pu(VI) муравьиной кислотой протекает медленно даже при повышенных температурах.



Восстановление Pu(VI) ацетальдегидом* до какой-либо низшей степени окисления в разбавленных кислых растворах протекает исключительно медленно (Конник, Мак-Ви, 1944). Нагревание раствора, содержащего 0,01 М Pu(VI) , 0,02 М HCl и приблизительно 0,1 М CH_3CHO , при 65° в течение 10 мин. не вызывает никакого изменения, если судить по визуальным спектрометрическим наблюдениям. Более того, нагревание раствора, содержавшего первоначально 0,01 М Pu(VI) , 0,5 М HCl и приблизительно 0,1 М CH_3CHO **, при 100° в течение 30 мин. не вызывает видимого восстановления Pu(VI) .



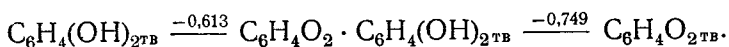
После того как Джеймсом и Томпсоном [72] было показано, что для восстановления Pu(VI) может быть применена щавелевая кислота, этот реактив был изучен в разнообразных условиях и было проведено исследование восстановления оксалатом индикаторных количеств Pu(VI) до низших степеней окисления. Результаты, полученные различными исследователями, приблизительно согласуются и показывают, что при температуре 75° и 0,02 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ время 50%-ного восстановления плутония [73] приблизительно равно 1 часу. Имеются данные о том, что, повидимому, скорость восстановления изменяется прямо пропорционально первой степени концентрации щавелевой кислоты [74, 75]. Реакция восстановления является, вероятно, реакцией первого порядка [76] по отношению Pu(VI) в интервале концентраций $1,0 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-6}$ М Pu(VI) . Это подтверждается тем, что в данном интервале концентраций плутония время 50%-ного восстановления Pu(VI) в пределах ошибок опыта остается, повидимому, постоянным. Каталитическое действие ионов Mn^{2+} на восстановление плутония не отмечено [74—77].

* Повидимому, полимеризован в паральдегид.

** Поскольку нагревание производилось в открытой трубке, значительная часть ацетальдегида могла испариться.

Большее число работ по восстановлению Pu(VI) щавелевой кислотой было проведено на индикаторных концентрациях плутония. Во всех случаях, за исключением рассмотренных выше, при проведении анализа лантанфторидным методом стабилизирующего окислителя не применяли. Поэтому полученные данные нельзя интерпретировать с какой-либо уверенностью. Кроме того, в большинстве опытов в начале восстановления присутствовали бихроматные ионы. Неполное восстановление, которое иногда имело место, обуславливалось, вероятно, присутствием непрореагировавших ионов бихромата, либо действовавших в качестве стабилизирующего окислителя во время анализа, либо вновь окислявших плутоний быстрее, чем его восстанавливала щавелевая кислота [78]. Кажущееся каталитическое действие Mn^{2+} обусловлено, по-видимому, влиянием, которое он оказывает на реакцию между щавелевой кислотой и бихроматом, и прямого отношения к восстановлению плутония не имеет [78].

Восстановление макроколичеств Pu(VI) щавелевой кислотой в разбавленном солянокислом растворе изучалось только качественно (Конник, Мак-Ви, 1945 г.). В растворе, содержащем 0,018 M Pu(VI), 0,14 M $H_2C_2O_4$ и 0,85 M HCl, время 50 %-ного восстановления Pu(VI) до Pu(IV) оказалось равным приблизительно 20 мин. при комнатной температуре. Количество присутствующего Pu(V) ни для одного момента времени определено не было; можно сказать только, что на всем протяжении опыта ионы Pu(V) не были в преобладающем количестве. По неопубликованным данным Риза (1944), твердый оксалат Pu(IV) при контакте с 0,5 M HCl, содержащей щавелевую кислоту, при комнатной температуре медленно (в течение нескольких суток) восстанавливается до твердого оксалата Pu(III). Подобного восстановления не происходит в растворах азотной кислоты, где твердый оксалат Pu(III) окисляется, превращаясь в оксалат Pu(IV) [79]. Окислителем в данном случае являются, по-видимому, нитратные ионы или какое-либо другое соединение азота, присутствующее в растворе азотной кислоты. В растворах азотной кислоты Pu(IV) катализирует окисление щавелевой кислоты нитратными ионами, происходящее в результате сочетания указанных выше реакций [80]. Pu(IV) медленно окисляет щавелевую кислоту, превращаясь в Pu(III), который вновь окисляется нитратными ионами до Pu(IV). При проведении реакции в 0,75 M HNO_3 относительные скорости реакций показывают, что плутоний практически полностью остается в четырехвалентном состоянии.



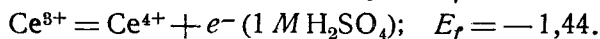
Кошленд [81] попробовал применить гидрохинон в качестве восстановителя индикаторных количеств Pu(VI). Он сообщает о довольно быстром восстановлении плутония при 50°, однако эти результаты являются неточными, так как анализ проводился без применения стабилизирующего окислителя. Из работы Ангермена и других [69] можно сделать только такой вывод, что восстановление индикаторных количеств Pu(VI) до Pu(IV) или Pu(III) гидрохиноном 0,09 M концентрации в 0,5 M HNO_3 и 0,05 M H_3PO_4 при комнатной температуре происходит медленно.

Бледель и Уоллинг [82] показали, что восстановление Pu(IV) до Pu(III) гидрохиноном в разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре протекает довольно быстро.

Было испытано восстановительное действие различных других органических реагентов на Pu(VI) в индикаторных концентрациях.

Поскольку при анализе стабилизирующий окислитель не применялся, можно лишь сказать, что при неполном восстановлении скорость реакции должна быть равна или меньше той, которая найдена опытом. Можно считать, что при комнатной температуре восстановление Pu(VI) до Pu(IV) или Pu(III) фенолом, нафтиламином, *n*-диметиламиноазобензолом, мочевиной, сульфаниловой и молочной кислотами протекает сравнительно медленно [69].

Церий



Ионы четырехвалентного церия в качестве окислителя для Pu(IV) были впервые испытаны Сиборгом и Валем [6]. Они установили, что в серноокислом растворе окисление индикаторных количеств Pu(IV) до Pu(VI) происходит медленно. В этом случае скорость окисления понижается из-за комплексобразования с сульфатными ионами не только Pu(IV) , но также и Ce(IV) . Скорость реакции, как ожидают, весьма чувствительна к концентрации сульфатных ионов. Используя макроколичества плутония, Хиндмен [43] установил, что окисление Pu(IV) до Pu(VI) при комнатной температуре обладает измеримой скоростью при следующих концентрациях: $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $7,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Pu}$ и $0,0156 \text{ M Ce}^{4+}$. Реакция, повидимому, полностью завершается за 5 час.

В азотнокислых и хлорнокислых растворах окисление Pu(IV) до Pu(VI) четырехвалентным церием происходит очень быстро даже при комнатной температуре. Относительно скорости окисления плутония в индикаторных концентрациях, повидимому, нет таких данных, которые указывали бы, что скорость этой реакции слишком мала для измерения. Тэрк [84] показал, что в 1 n. HNO_3 с $0,002 \text{ M}$ концентрацией Ce^{4+} при температуре 27° за 60 мин. окисляется по меньшей мере 50% плутония. По данным об окислении макроколичеств плутония, может быть вычислен только верхний предел скорости реакции. При концентрациях $0,5 \text{ M HNO}_3$, $0,1 \text{ M Ce}^{4+}$ и $4,75 \cdot 10^{-3} \text{ M Pu(IV)}$ окисление завершается менее чем за 15 мин. при комнатной температуре [85]. При концентрациях $0,5 \text{ M HClO}_4$, $0,0029 \text{ M Ce}^{4+}$ и $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ M Pu(IV)}$ и комнатной температуре окисляется по меньшей мере 50% плутония в течение 5 сек. (Мак-Ви, 1945 г.). Окисление может быть также осуществлено в солянокислом растворе, поскольку четырехвалентным церием Pu(IV) окисляется до Pu(VI) быстрее, чем Cl^- до Cl_2 [86].

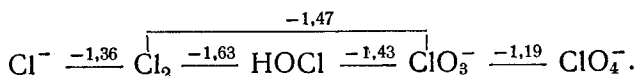
По имеющимся данным (Краус, 1944 г.), окисление Pu(IV) в коллоидном состоянии до Pu(VI) $0,009 \text{ M}$ четырехвалентным церием в $0,9 \text{ M HNO}_3$ достигает 85—90% за 10 мин., но окисление оставшихся нескольких процентов плутония происходит весьма медленно, особенно для коллоидных растворов, которые подвергались нагреванию.

Окисление Pu(IV) до Pu(VI) посредством Ce(IV) замедляется присутствием ионов, способных образовывать комплексы с Pu(IV) и Ce(IV) , например ионов фтора [87]. В азотнокислых растворах скорость окисления уменьшается с увеличением концентрации кислоты [88]. Церий применялся в качестве катализатора при окислении Pu(IV) до Pu(VI) озоном [89] и бихроматом [90].

Окисление Pu(III) до Pu(IV) посредством Ce^{4+} должно происходить исключительно быстро вследствие того, что оно сопровождается только переходом одного электрона. Не отмечено никакой задержки при титровании $0,02 \text{ M}$ раствора Pu(III) в $1,5 \text{ M HCl}$ твердым

$(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [86]. При комнатной температуре по меньшей мере 50% Pu(III) окисляется до Pu(IV) за 5 сек. в растворе состава $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Pu(III) (приблизительно), $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Ce^{4+} и $0,5 \text{ M}$ HClO_4 (Мак-Ви, 1945 г.).

Х л о р



Гарнер [91] показал, что окисление индикаторных количеств Pu(IV) до Pu(VI) хлором в 1 M растворе H_2SO_4 при комнатной температуре протекает исключительно медленно. Однако он установил, что в 0,1 M растворе H_2SO_4 , помещенном в запаянную трубку [92] при температуре 95° и при концентрациях 0,025 M Cl_2 и 0,056 M Cl^- , время 50%-ного окисления плутония приблизительно равно 1 часу. Гемейкер [93] нашел, что в 0,03 M растворе H_2SO_4 , насыщенном газообразным хлором, при 80° половина имеющегося количества плутония окисляется за 35 мин. В хлорнокислых растворах окисление хлором протекает значительно быстрее. Гарнер [92] сообщает, что в 0,1 M HClO_4 с концентрацией 0,025 M Cl_2 и 0,056 M Cl^- при 22° время 50%-ного окисления плутония примерно равно 2 час. В 1 M HClO_4 при неизменных остальных условиях время 50%-ного окисления достигает приблизительно 170 час. На этом примере видно, насколько сильно скорость окисления зависит от концентрации кислоты.

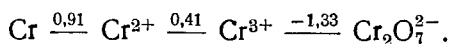
Хлорноватистой кислотой пользовались в качестве окислителя для Pu(IV) в слабокислых растворах. Перльман и Кошленд [94, 95] окисляли индикаторные количества Pu(IV) до Pu(VI) в слабощелочных растворах при 80° , пропуская в раствор в течение 30 мин. газообразный хлор. Гемейкер [93] изучал окисление индикаторных количеств Pu(IV) в буферных растворах (pH от 4,5 до 8,2) и нашел, что при 80° окисление практически заканчивается за 15 мин., если суммарная концентрация HOCl и ClO^- составляет 0,1—0,2 M. Мур и Дэм [52] сообщают, что окисление макроколичеств Pu(IV) до Pu(VI) посредством ClO^- в 45%-ном растворе поташа завершается за 5—10 мин. нагревания до температуры, несколько превышающей комнатную. Они установили также, что окисление гидроокиси плутония (IV) до Pu(VI) в 5 M NaOH протекает медленно, но почти полностью заканчивается за 1 час в 0,4 н. NaOCl при 85° .

Окисление Pu(III) до Pu(IV) хлором при комнатной температуре протекает медленно. Конник и Мак-Ви [96] нашли, что в 0,5 н. HCl при первоначальной концентрации 0,0083 M Cl_2 и 0,0052 M Pu(III) по истечении $9\frac{1}{4}$ часа 80% плутония оставалось еще в трехвалентном состоянии, а после 71 часа — 52%.

Хотя хлорная кислота и является сильным окислителем, но без нагрева и при малой концентрации она реагирует очень медленно. В опытах по окислению индикаторных количеств Pu(IV) до Pu(VI) хлорной кислотой анализ лантанфторидным методом выполнялся без применения стабилизирующего окислителя, и их результаты неубедительны. По неопубликованным данным Гемейкера, горячая концентрированная хлорная кислота окисляет макроколичества Pu(IV) до Pu(VI). В опытах Гемейкера твердую двуокись плутония вводили в концентрированную хлорную кислоту, затем эту смесь нагревали в течение 15 час. примерно до 300° . Полученный раствор затем разбавляли и исследовали визуально на спектрометре. Видны были только абсорбционные полосы, соответствующие шестивалентному состоянию. Скорость окисления,

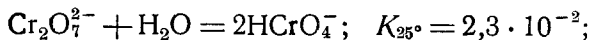
повидимому, падает очень быстро при уменьшении концентрации хлорной кислоты, поскольку в разбавленных растворах или в растворах средней концентрации по хлорной кислоте никогда не наблюдалось окисления Pu(IV) до Pu(VI) и Pu(III) до Pu(IV).

Хром



Сиборг и Валь [6] показали, что бихромат способен окислять плутоний до шестивалентного состояния. Вскоре после этого Гарнер [97,98] произвел исследование окисления бихроматом индикаторных концентраций плутония.

Имеющиеся данные об окислении бихроматом индикаторных количеств Pu(IV) до Pu(VI) позволяют частично определить форму для закона скорости реакции. Существуют определенные указания, что скорость окисления пропорциональна первой степени концентрации Pu(IV) при индикаторных концентрациях плутония [97, 98]. Зависимость скорости реакции от концентрации хрома усложнена наличием двух равновесий [99]



Неопубликованные результаты опытов Риза по окислению плутония в 0,1 М HClO₄ при комнатной температуре показывают, что скорость окисления изменяется пропорционально первой степени концентрации HCrO₄⁻. Поэтому следует признать, что при указанных условиях хром действует в виде иона HCrO₄⁻ (или CrO₄²⁻), но не Cr₂O₇²⁻. Имеются также другие данные относительно зависимости скорости окисления плутония от концентрации хрома при высоких температурах, но их истолкование невозможно из-за отсутствия сведений о влиянии температуры на равновесие Cr₂O₇²⁻ — HCrO₄⁻. Практически можно предположить, что при высоких температурах и средних или низких концентрациях Cr(VI) [74, 100, 101] окисление плутония является реакцией первого порядка по отношению к общей концентрации Cr(VI).

Поскольку неизвестно, в виде каких ионов или молекул существует хром в растворе при высоких температурах, а значение первой константы диссоциации хромовой кислоты известно весьма неточно, казалось более целесообразным для характеристики скорости окисления Pu(IV) бихроматом привести значения константы *k* скорости реакции первого порядка при заданной стехиометрической концентрации Cr(VI) и различной кислотности. Эти данные приведены в табл. 42.

В таблице помещены значения, отобранные после критического разбора всех имеющихся сведений, и приведены только наиболее важные ссылки на литературу. Данные таблицы наглядно иллюстрируют замедление реакции, вызываемое увеличением кислотности. Изменение константы скорости реакции с температурой, вычисленное по данным табл. 42, соответствует приблизительно трехкратному увеличению скорости реакции на каждые 10° подъема температуры для растворов 1 М HNO₃ и 1 М H₂SO₄. Заметное влияние комплексообразования Pu(IV) с сульфатным ионом ясно видно при сравнении скоростей окисления в хлорной и серной кислотах.

Относительно окисления макроколичеств Pu(IV) до Pu(VI) бихроматом имеются лишь разрозненные данные. Ни в одном случае скорость окисления макроколичеств плутония не была найдена большей,

чем скорость окисления его индикаторных количеств, и все действительно измеренные значения скорости дают [74, 103, 104] приемлемое совпадение со значениями, приведенными в табл. 42*.

Увеличения скорости окисления можно достичь, применяя высокие концентрации плутония, поскольку при достаточно высоких концентрациях Pu(IV) окисление протекает по механизму диспропорционирования.

Таблица 42

Скорость окисления индикаторных количеств Pu(IV)
до Pu(VI) бихроматом^а

Кислота	Температура, °C	k , 6 мин. ⁻¹	Литература
0,05 М НСlO ₄ . . .	25	4	Неопубликованные данные Риза (1946)
0,1 М НСlO ₄ . . .	25	0,7	
1,0 М НСlO ₄ . . .	25	0,02	
5,0 М НСlO ₄ . . .	25	$\sim 10^{-3}$	98
1,0 М ННО ₃ . . .	25	$3 \cdot 10^{-3}$	102
5,0 М ННО ₃ . . .	25	$\sim 10^{-5}$	102
1,0 М ННО ₃ . . .	75	$\sim 0,5$	101, 102
5,0 М ННО ₃ . . .	75	$\sim 10^{-3}$	101, 102
0,1 М Н ₂ SO ₄ . . .	25	$2 \cdot 10^{-4}$	97
1,0 М Н ₂ SO ₄ . . .	25	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$	97
0,1 М Н ₂ SO ₄ . . .	75	0,2	97
1,0 М Н ₂ SO ₄ . . .	75	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	101, 102
5,0 М Н ₂ SO ₄ . . .	75	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$	97

^а 0,04 М Cr(VI).

^б k определяется уравнением $-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k[\text{Pu(IV)}]$.

Нет сведений о том, что такие условия были когда-либо осуществлены. По данным табл. 42 и по скорости диспропорционирования Pu(IV) вычислено, что в 1 М НСlO₄ при 0,02 М концентрации Cr(VI) необходима приблизительно 1,2 М концентрация Pu(IV), чтобы оба возможных механизма окисления стали одинаково вероятными при 25°.

При высоких концентрациях нитратных ионов скорость окисления уменьшается из-за связывания плутония в нитратный комплекс. Так, в присутствии нитрата аммония [105, 106] и нитрата уранила [107] в больших концентрациях скорость окисления заметно снижается.

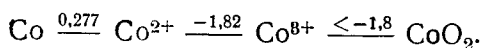
Окисление Pu(III) до Pu(IV) бихроматом происходит исключительно быстро; по крайней мере до настоящего времени никогда не замечалось, чтобы эта реакция протекала медленно [16, 74].

Скорость окисления бихроматом макроколичеств Pu(V) до Pu(VI) изучалась [108] в хлорнокислых растворах при рН, равном 2,0 и 2,9. В обоих случаях при комнатной температуре реакция протекает с измеримой скоростью в присутствии 0,01 М Na₂Cr₂O₇; при более высокой кислотности реакция проходит быстрее. Кривые скорости реакции имеют

* Эймс [85] сообщает данные о скорости окисления макроколичеств Pu(IV) в азотной кислоте, но полученные им результаты, повидимому, ошибочны, поскольку по его данным, в присутствии предполагаемого избытка бихромата плутоний окисляется не полностью.

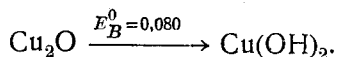
весьма необычный вид — во всех случаях реакция вначале протекает быстро, но затем резко замедляется. Степень этого замедления настолько велика, что его, повидимому, нельзя считать обусловленным какой-либо формой закона для скорости реакций. Объяснения этому в настоящее время не имеется.

Кобальт



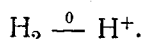
Клиффорд и другие [109] сообщают, что окисление Pu(IV) до Pu(VI) ацетатом трехвалентного кобальта при 75° завершается за 10 мин. (другие условия опыта не указаны). Они также изучали каталитическое действие ионов Co^{2+} на окисление Pu(IV) до Pu(VI) бихроматом. Эти исследователи показали, что в 3 н. HNO_3 при 0,05 М концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и температуре 75° присутствие 0,04 М Co^{2+} вызывает двухкратное увеличение скорости окисления. Каталитический эффект, по-видимому, еще более выражен при меньших концентрациях бихромата. Все опыты были проведены на индикаторных концентрациях плутония.

Медь



Мур и Дэм [52] сообщают, что восстановление приблизительно 0,005 М Pu(VI) до Pu(IV) закисью меди завершается за 15 мин. при 75° в 45%-ном растворе поташа.

Водород



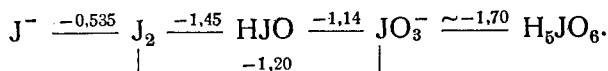
Газообразный водород восстанавливает Pu(VI) до Pu(V) (Кинг, Мак-Ви, 1944 г.) в присутствии платинированной платины. В опытах, проводившихся при комнатной температуре, водород барботировал в течение 15 мин. через 0,5 н. раствор HCl , содержащий 0,0031 М Pu(VI) . Приблизительно через 40 мин. после окончания барботирования раствор имел следующий состав: 14% Pu(V) , 6% Pu(IV) , 70% Pu(III) и 10% Pu(VI) . Сравнение с известной скоростью диспропорционирования Pu(V) приводит к заключению, что на поверхности платины должно происходить заметное восстановление водородом Pu(V) или Pu(VI) до Pu(IV) или Pu(III) .

Водород легко восстанавливает Pu(IV) до Pu(III) в разбавленных кислотах в присутствии платинированной и медленно — в присутствии гладкой платины; в отсутствие же платины восстановление происходит исключительно медленно [110]. В солянокислых растворах с концентрацией кислоты от 0,5 до 4 М при комнатной температуре за 40 мин. восстанавливается 99% Pu(IV) , взятого в 0,02 М концентрации. При этом на 1 см³ раствора берется 2 см² платинированной платины; скорость барботирования водорода составляет 5 см³ в мин. на 1 см³ раствора.

Вычисления показывают, что пара $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ может иметь положительный потенциал такой величины, которая допускает восстановление трехвалентным плутонием воды до водорода при малой концентрации кислоты в растворе. Краус и Дэм [111] предполагают, что эта реакция может проходить при титровании Pu(III) щелочью. Однако потенциал, благоприятствующий этой реакции, никогда не может быть большим, и можно ожидать, что реакция будет весьма медленной из-за высокой энергии активации образования водорода. Во всяком случае, при концентрации OH^- от 10^{-5} до 1 М реакция должна быть медленной, поскольку в этом интервале концентраций в отсутствие кислорода может

быть, как известно, осаждена гидроокись трехвалентного плутония, которая снова растворяется в кислоте с образованием раствора практически чистого Pu(III) [110].

Иод



Сиборг и Валь [6] установили, что иодная кислота способна окислить индикаторные количества плутония до шестивалентного состояния при нагревании раствора до 80° в течение 1 часа при следующих концентрациях реагентов в растворе: 1 М H₂SO₄, 0,1 М H₅JO₆ и 0,1 М KJO₃. Кинг (1943 г.) изучал окисление плутония в азотнокислых растворах и нашел, что при комнатной температуре в 0,22 М растворе HNO₃, содержащем H₅JO₆ в 0,02 М концентрации, время 50%-ного окисления плутония равно приблизительно 100 мин. Скорость реакции, повидимому, уменьшается с увеличением кислотности.

Окисления Pu(IV) до Pu(VI) иодатом не было отмечено. Окисление плутония, взятого в индикаторных концентрациях, при умеренной кислотности либо происходит весьма медленно [112], либо вовсе термодинамически невозможно из-за сильного комплексобразования Pu(IV) с иодатными ионами [66, 113]. При макроконцентрациях плутония реакция, повидимому, термодинамически невозможна, поскольку Pu(IV) с иодатом образует весьма малорастворимое соединение. Мур и Дэм [52] сообщают, что за 3 часа не было обнаружено заметного окисления Pu(IV) иодатом для 5 · 10⁻³ М концентрации плутония в 45%-ном растворе поташа при 80°.

Окисление макроколичеств Pu(III) до Pu(IV) иодатными ионами в разбавленных кислотах при комнатной температуре протекает настолько быстро, что скорость окисления невозможно измерить.

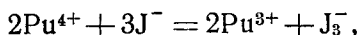
В ранних работах по восстановлению Pu(VI) ионами иода было обнаружено быстрое восстановление индикаторных количеств плутония [24], однако полученные результаты сомнительны, поскольку при проведении анализа не применялся стабилизирующий окислитель. Ионы иода применялись также для восстановления макроколичеств Pu(VI) до Pu(III) и Pu(IV) [114]. Восстановление проводилось в 3,1 М HNO₃ при концентрациях реагентов: 2,3 М HI и 0,5 М PuO₂(NO₃)₂; продолжительность нагревания и температура не указаны. Нагревание для проведения реакции не является необходимым. На основании имеющихся опытных данных нельзя определить механизм восстановления, но вполне возможно, что он состоит в восстановлении Pu(VI) до Pu(V) с последующим диспропорционированием Pu(V). Если действительно при такой кислотности ионы иода не легко восстанавливают Pu(V), то следует ожидать, что при малых концентрациях плутония, когда диспропорционирование Pu(V) протекает медленнее, восстановление Pu(VI) также значительно замедлится.

Краус и другие [36] показали, что при малых концентрациях кислоты макроколичества Pu(VI) восстанавливаются до Pu(V) очень быстро, а восстановление Pu(V) ионами иода при этих условиях происходит медленно. Они сообщают, что при pH, равном 2 или большем, восстановление Pu(VI) до Pu(V), насколько возможно заметить, протекает мгновенно, но даже через несколько часов плутоний не восстанавливается до более низких степеней окисления.

Краус, Хаулэнд и Хиндмен [58] показали, что восстановление Pu(IV) до Pu(III) ионами иода с измеримой скоростью происходит в сернокислом растворе. Эти исследователи сообщают, что в 0,37 М растворе H₂SO₄

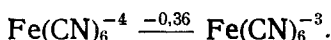
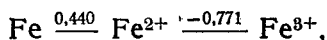
при 0,072 М концентрации J^- и 0,015 М концентрации $Pu(IV)$ окраска, присущая свободному иоду, появляется через $1/2$ мин. Известно, что скорость восстановления зависит от концентрации серной кислоты, несомненно, в связи с образованием сульфатных комплексов $Pu(IV)$.

Карнилья произвел подробное исследование восстановления $Pu(IV)$ до $Pu(III)$ ионами иода в азотнокислых и солянокислых растворах (данные не опубликованы). Он нашел, что стехиометрически реакция не соответствует уравнению



так как значительно большее число ионов J^- окисляется до трииодида. Это явление связано с индуцированным взаимодействием кислорода с ионами иода, происходящим одновременно с вышеуказанной реакцией. Такое индуцированное взаимодействие протекает лишь при восстановлении плутония ионами иода и не связано с хорошо известным окислением ионов иода кислородом, всегда происходящим на воздухе. Механизм этой индуцированной реакции с кислородом включает, повидимому, образование свободных радикалов. Во всяком случае, восстановление $Pu(IV)$ ионами иода протекает с измеримой скоростью, и при комнатной температуре 50% плутония восстанавливается приблизительно за 2 мин. при следующих концентрациях: 0,1 М KJ , 0,4 М HCl и $\sim 10^{-3}$ М $Pu(IV)$.

Железо



Как показали Кохман и другие [115], ион Fe^{2+} при комнатной температуре быстро восстанавливает $Pu(VI)$. В этих опытах стабилизирующим окислителем не пользовались, но полученные результаты и данные других опытов с индикаторными количествами плутония, показавших весьма быстрое восстановление $Pu(VI)$ при различных условиях, были подтверждены при работе с макроколичествами плутония. Опыты с индикаторными количествами, обнаружившие неполное восстановление $Pu(VI)$, неизменно включали длительное нагревание при высоких температурах в присутствии азотной кислоты. $Pu(VI)$, повидимому, сперва быстро восстанавливается ионом Fe^{2+} , но затем в течение длительного нагревания все железо окисляется азотной кислотой до трехвалентного состояния и, вероятно, часть плутония до $Pu(VI)$.

Восстановление $Pu(VI)$ ионом Fe^{2+} , безусловно, происходит с переходом одного электрона. Поэтому следует сделать вывод, что ион Fe^{2+} восстанавливает $Pu(V)$ до $Pu(IV)$ быстро, что обычно как раз и является самой медленной ступенью при восстановлении $Pu(VI)$ до $Pu(IV)$ или $Pu(III)$. Легкость, с которой ион Fe^{2+} восстанавливает $Pu(V)$ до $Pu(IV)$, заставляет предполагать, что Fe^{2+} может эффективно действовать в качестве катализатора по отношению к восстановлению $Pu(VI)$ до $Pu(IV)$ и $Pu(III)$ некоторыми другими восстановителями. Поскольку потенциал пары $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ не слишком отличается от потенциала пары $Pu(IV) - Pu(V)$, ион Fe^{3+} должен быть способен катализировать в некоторых случаях окисление $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$, проходящее через промежуточное пятивалентное состояние. Известно, что ион Fe^{3+} действительно является катализатором окисления $Pu(IV)$ и $Pu(V)$ до $Pu(VI)$ перекисью водорода в растворах с низкой кислотностью (см. стр. 233 и сл.).

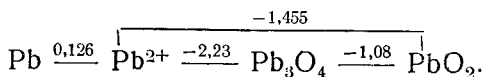
Потенциалы пар $Pu(III) - Pu(IV)$ и $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ близки настолько, что различные комплексообразующие агенты могут достаточно сдвинуть

потенциалы, чтобы помешать полному восстановлению Pu(IV) до Pu(III). В сернокислых растворах, содержащих макроколичества плутония, равновесие между заметными количествами всех четырех видов реагирующих ионов устанавливается быстро [86].

Металлическое железо имеет потенциал, достаточный для восстановления плутония до трехвалентного состояния в разбавленных кислотах. Имеются заслуживающие доверия данные, что нержавеющая сталь медленно восстанавливает Pu(VI) до более низких степеней окисления, но всестороннего изучения этой системы не проводилось.

Ионы плутонила мгновенно восстанавливаются ферроцианидом с образованием черного осадка, который является, вероятно, ферроцианидом Pu(IV) [116]. При добавлении ферроцианида к Pu(IV) в 2 н. HCl образуется, повидимому, тот же черный осадок. Это соединение весьма медленно превращается в темноголубое, быть может идентичное с небесно-голубым ферроцианидом Pu(III).

С в и н е ц

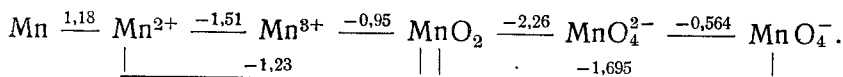


Кинетика окисления Pu(IV) до Pu(VI) двуокисью свинца или суриком усложнена тем, что реакция, вероятно, протекает на поверхности раздела фаз, а не гомогенно. Так, Гринли [117] нашел, что окисление суриком ускоряется при увеличении его количества. Можно ожидать, что скорость окисления зависит также от условий перемешивания и может изменяться от одного образца твердого окислителя к другому из-за изменения величины его удельной поверхности.

Данные по окислению двуокисью свинца и суриком трудно поддаются истолкованию из-за того, что окисление может происходить как в течение собственно периода окисления, так и во время анализа. Окисление индикаторных количеств Pu(IV) в 5 н. HNO₃ протекает, повидимому, медленно при комнатной температуре и с умеренной скоростью при 50° [117, 118].

Гринли [118] показал, что тетраацетат свинца способен окислить индикаторные количества Pu(IV) до Pu(VI) в 5 М HNO₃ при 50° в течение 1 часа.

М а р г а н е ц



Перманганат был одним из первых окислителей, который оказался способным окислить плутоний до высшей степени окисления [6]. Для индикаторных количеств плутония скорость окисления пропорциональна первой степени концентрации Pu(IV) [119]. О зависимости скорости реакции от концентрации перманганата имеются довольно неточные сведения. Однако исходя из предположения, что эта зависимость первого порядка, можно вычислить значения константы k , определяемой уравнением

$$\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k [\text{Pu(IV)}] [\text{MnO}_4^-].$$

В табл. 43 приведены типичные значения k для различных условий. Представление о порядке величины скорости окисления перманганатом можно составить на основании проведенных для этой цели опытов;

в 1 М HNO_3 при 25° и 0,001 М MnO_4^- время 50%-ного окисления плутония приблизительно равно 50 мин.

В табл. 43 включена концентрация перманганата, хотя значение константы k не должно зависеть от нее, если правилен принятый закон для скорости реакции. Из данных таблицы видно, что имеется обратная зависимость для скорости окисления от кислотности.

Таблица 43

Скорость окисления Pu(IV) до Pu(VI) перманганатом

Кислота	Концентрация		Температура, °C	Материал реакционных сосудов	k	Литература
	MnO_4^- , моли/л	Pu(IV)				
5М HNO_3	0,005	Следы	30	Нержавеющая сталь	2,5	119
5М HNO_3	0,0008	»	50	То же	20	119
1М HNO_3	0,001	»	25		14	119
1М HNO_3	0,008	»	Комнатная		8 ^a	
1М HNO_3	0,001	»	35		30	119
0,2М CH_3COONa , 0,4М CH_3COOH . . .	0,008	»	Комнатная		5 ^a	

^a Кинг (1944 г.).

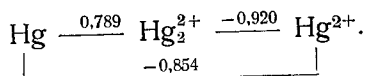
Сообщается [119], что скорость окисления перманганатом увеличивается, если реакцию проводить не в стекле, а в сосудах из нержавеющей стали или люстериода. Это может быть обусловлено действием промежуточных продуктов восстановления перманганата, образующихся при его взаимодействии с нержавеющей сталью и люстериодом. Все опыты, результаты которых помещены в таблице, проведены в стеклянных сосудах, за исключением опытов, для которых специально указан материал сосудов.

Окисление перманганатными ионами $5 \cdot 10^{-3}$ М Pu(IV) до Pu(VI) полностью завершается [52] в течение нескольких минут в 45%-ном растворе поташа при 25°; концентрация перманганата не указана.

Окисление Pu(III) до Pu(IV) перманганатом подробно не изучали, однако имеющиеся данные указывают на то, что в разбавленных кислотах при комнатной температуре эта реакция протекает исключительно быстро [74].

Установлено, что окисление Pu(IV) до Pu(VI) двуокисью марганца в 5 н. HNO_3 при 50° происходит медленно [119], а в 1,5 н. HNO_3 при 90° — с заметной скоростью [120].

Ртуть



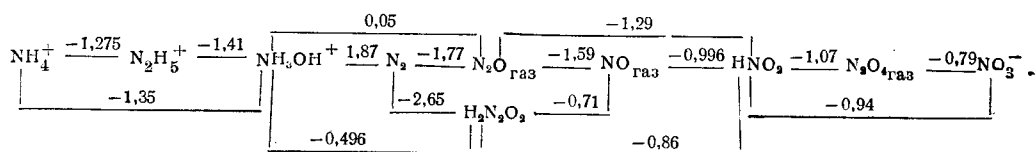
Орлеман и Броди [27] изучали равновесие между ионами Hg_2^{2+} , Hg^{2+} и индикаторными количествами Pu(IV) и Pu(VI) . Попутно они установили пределы, в которых должна находиться скорость окисления и восстановления в этой системе. В 0,1 М HNO_3 при концентрациях 0,1 М Hg_2^{2+} и $5 \cdot 10^{-4}$ М Hg_2^{2+} равновесное отношение Pu(IV) к Pu(VI) оказалось равным 3,2. Если исходить из плутониевых растворов, в которых плутоний находится нацело в виде Pu(IV) или Pu(VI) , то при комнатной температуре отношение Pu(IV) к Pu(VI) в любом из таких растворов через

одну неделю приобретает значение, составляющее около 10% от равновесного. Реакция может протекать и значительно быстрее.

Краус, Хаулэнд и Хиндмен [58] сообщают, что восстановление $Pu(IV)$ до $Pu(III)$ ионами Hg_2^{2+} при комнатной температуре протекает медленно. В течение нескольких часов они не заметили никакого видимого восстановления макроколичеств нитрата плутония в разбавленной кислоте при действии $0,04 M Hg_2^{2+}$. Возможно, что плутоний присутствовал в коллоидном состоянии; это могло значительно снизить скорость реакции.

Мур и Дэм [52] не обнаружили окисления $5 \cdot 10^{-3} M Pu(IV)$ при действии окиси ртути в 45%-ном растворе поташа в течение 45 мин. при 75° .

Азот



Истолкование скоростей окисления и восстановления плутония соединениями азота представляет, безусловно, очень трудную проблему. Многие потенциалы, относящиеся к различным степеням окисления, являются такими, что заметные количества веществ в различных степенях окисления могут присутствовать совместно в одном и том же растворе. Часто бывает возможна более чем одна реакция в одних и тех же условиях. Следует указать, что, как правило, продукты взаимодействия плутония с соединениями азота идентифицированы не были.

Окисление макроколичеств $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ нитратными ионами было продемонстрировано Конником, Мак-Ви и Шелаином [121]. Латимер и Шелаин высказали предположение, что механизм реакции состоит в одновременном окислении нитратными ионами $Pu(III)$ до $Pu(IV)$ и диспропорционировании $Pu(IV)$ на $Pu(III)$ и $Pu(VI)$. Неизвестно, какая из этих ступеней определяет скорость суммарной реакции, но, вероятно, каждая из них при надлежащих условиях может иметь меньшую скорость. При высоких концентрациях плутония скорость диспропорционирования должна стать больше скорости окисления $Pu(III)$ до $Pu(IV)$ нитратными ионами, и эта последняя ступень становится определяющей скоростью реакции. В противоположность этому при весьма низких концентрациях плутония скорость диспропорционирования должна стать малой по сравнению со скоростью окисления $Pu(III)$ нитратными ионами. При этих условиях скорость диспропорционирования должна определять скорость всей реакции. Такой вывод качественно подтверждается данными Нокса [122] и Мак-Ви (1944 г.), обнаруживших, что окисление индикаторных количеств $Pu(IV)$ нитратными ионами протекает исключительно медленно*. Мак-Ви во время анализа применял стабилизирующий окислитель.

* Более ранние данные Гофмана [112], согласно которым в азотнокислом растворе происходит окисление $Pu(IV)$, взятого в индикаторных концентрациях, вероятно, ошибочны. Гофман впоследствии высказал предположение, что причиной этого было присутствие загрязнений, обладающих окислительными свойствами.

Потенциалы пар $\text{NO}_3^- - \text{NO}$ и $\text{NO}_3^- - \text{N}_2\text{O}_4$ близки к потенциалам пар $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ и $\text{Pu(IV)} - \text{Pu(VI)}$. Поэтому возможно, что в некоторых случаях скорость реакции определяется тем, насколько быстро удаляются из раствора азотсодержащие продукты восстановления, преимущественно окись и двуокись азота.

Имеющиеся данные по окислению макроколичеств плутония нитратными ионами приведены в табл. 44, где указано время 50%-ного

Таблица 44

Окисление Pu(IV) до Pu(VI) нитратными ионами

Концентрация HNO_3 , мол/л	Температура, °C	Концентрация $\text{Pu(IV)} \cdot 10^3$, мол/л	Другие условия	Время 50%-ного окисления плутония, мин.	Литература
14	80 ± 5	2,7		Не замечено окисления за 4,5 часа	123
7,7	80 ± 5	3,7		Не замечено окисления за 2,5 часа	123
2,0	95 ± 5	4,1		230	123
2,0	95 ± 5	4,1	1,26M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	275	123
1,2	100	1,3		$\sim 20^a$	121
0,52	95	17,2		45 ^b	—
0,5	80 ± 5	3,8		~ 40	123
0,5	95 ± 5	4,1	1,07M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	100	123
0,25	100	1,1		$\sim 10^a$	121
0,2	75	1,05	0,47M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	16	73
0,2	Комнатная	5,0	1,07M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$8 \cdot 10^4$	124

^a Первоначальные данные исправлены на присутствие в растворе некоторой части Pu(IV) в коллоидном состоянии.

^b Гемейкер (1945).

окисления Pu(IV) . При получении этих данных в некоторых случаях необходимо было интерполировать или экстраполировать, что не должно было внести больших ошибок. При рассмотрении помещенных в таблицу данных обнаруживается несколько явных противоречий, причиной которых могли быть: недостаточный контроль температуры, каталитическое действие небольших количеств окислов азота и неточности анализа. Возможность ошибок при анализе происходит из-за медленности обратного перехода Pu(VI) и Pu(III) в Pu(IV) . В опытах с кислотностью растворов, соответствующей 2 M и ниже, должно происходить весьма заметное диспропорционирование Pu(IV) при температуре 75—100°. При охлаждении растворов для анализа обратный переход Pu(VI) и Pu(III) в Pu(IV) протекает медленно особенно при низких концентрациях плутония. Поэтому определенные анализом количества плутония в разных степенях окисления будут меняться со временем до тех пор, пока для указанного выше обратного перехода не будет достигнуто равновесие. Только в работе Гемейкера (1945 г.) производилось определение плутония во всех трех степенях окисления.

На основании имеющихся сведений невозможно дать закон для скорости реакции. Данные Гемейкера и Крауса [123], взятые в отдельности, указывают, что зависимость скорости окисления от концентрации плуто-

ния заключена между первым и вторым порядками. Сравнение их данных для 0,5 М HNO_3 говорит о зависимости первого порядка. Механизм реакции, предложенный в начале этого раздела, должен был бы дать зависимость, находящуюся между первым и вторым порядками, причем такая неопределенность вызывается недостаточностью сведений о полноте диспропорционирования при повышенных температурах. Скорость суммарной реакции должна определяться скоростью окисления Pu(III) до Pu(IV) нитратными ионами, поскольку диспропорционирование Pu(IV) при повышенных температурах и сравнительно высоких концентрациях плутония обладает, как полагают, значительно большей скоростью, чем наблюдаемая скорость окисления.

Следует отметить весьма сильное влияние кислотности на скорость окисления плутония. Нет никакой опасности окисления при нагревании раствора Pu(IV) в концентрированной азотной кислоте, но окисление макроколичеств Pu(IV) легко происходит в горячей разбавленной азотной кислоте.

По значениям окислительно-восстановительных потенциалов видно, что в серноокислом растворе не может происходить заметного окисления Pu(IV) нитратными ионами, если не удалять постоянно из раствора продукты восстановления. На практике даже при повышенных температурах окисление либо совсем не происходит, либо наблюдается лишь в небольшой степени. Эймс [85] нашел, что 5% плутония окисляется до Pu(VI) через 14 час. или 24 часа нагревания $5,55 \cdot 10^{-3}$ М раствора Pu(IV) в 0,5 М HNO_3 или 0,5 М H_2SO_4 до 75°. Если при тех же условиях вместо 0,5 М H_2SO_4 взять 1 М H_2SO_4 , то, как сообщает Эймс, после нагревания в течение 24 час. образуется 1,8% Pu(VI). Для 2,0 М H_2SO_4 после 24 час. нагревания до 75° не обнаружено заметного окисления.

Очень мало проведено количественных работ по изучению скорости окисления Pu(III) до Pu(IV) нитратными ионами. При комнатной температуре в разбавленной азотной кислоте реакция протекает медленно; так, за 18 час. окисляется менее 2% Pu(III) в растворе следующего состава: 0,5 М HCl , 0,2 М NaNO_3 и $5,7 \cdot 10^{-3}$ М Pu(III) [125]. При нагревании до 100° приблизительно в течение 1 мин. в растворе состава 0,5 М HCl , 0,5 М NaNO_3 и $5,7 \cdot 10^{-3}$ М Pu(III) остается 40% Pu(III), причем образуются заметные количества Pu(VI) и Pu(IV). Имеются данные, что в обоих случаях реакция протекает автокаталитически. Был предложен механизм, по которому окисление происходит вследствие взаимодействия азотистой кислоты с Pu(III). Азотистая кислота образуется при реакции NO с NO_3^- . Если это истолкование правильно, то можно ожидать, что в растворах азотной кислоты, содержащих в виде загрязнений HNO_2 , NO_2 или NO , будут наблюдаться ненормально высокие скорости окисления Pu(III).

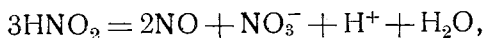
Пределы скорости окисления Pu(III) до Pu(IV) могут быть, кроме того, определены по данным для скорости окисления Pu(IV) до Pu(VI) нитратными ионами. Скорость первой реакции не может превышать того значения, которое определяется для второй механизмом диспропорционирования.

Окисление Pu(III) до Pu(IV) в концентрированной азотной кислоте происходит очень быстро. При растворении осадка $\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, содержащего 10 мг плутония, в 0,1 см³ 16 М HNO_3 окисление до Pu(IV) завершается в течение нескольких секунд при комнатной температуре [125].

При окислении и восстановлении азотистой кислотой проявляются некоторые весьма интересные особенности химии азота. Перед обсуждением реакций с плутонием рассмотрим некоторые вопросы химии азота, имеющие непосредственное отношение к этим реакциям.

Азотистая кислота — слабая кислота с константой диссоциации, равной $4,5 \cdot 10^{-4}$. Как видно из схемы потенциалов, приведенной в начале этого раздела, азотистая кислота может находиться в равновесии с заметными количествами соединений азота в других степенях окисления. Быстрое установление равновесия между азотистой кислотой и окисью азота и азотноватым ангидридом определяет малые концентрации последних двух веществ. В дальнейшем изложении принимается, что это равновесие устанавливается весьма быстро и что концентрация азотноватого ангидрида или двуокиси азота определяется концентрациями окиси азота и азотистой кислоты.

Второе важное равновесие с участием азотистой кислоты представлено уравнениями



$$K_{25^\circ} = \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3} = 29,$$

где p_{NO} выражено в атмосферах. Скорость достижения этого равновесия поддается измерению; Абель и сотрудники весьма подробно изучили скорость и равновесие этой реакции. Превосходный обзор этой работы сделан Иостом и Расселом [126]. Из уравнения скорости реакции, приведенного Абелем, можно вычислить, насколько быстро устанавливается рассматриваемое равновесие. Важность факта установления этого равновесия определяется тем, что активными агентами в растворе азотистой кислоты являются окись азота, действующая как восстановитель, азотистая кислота, действующая либо как окислитель, либо как восстановитель, и азотноватый ангидрид или двуокись азота, являющиеся окислителями. Нитратные ионы, как правило, довольно неактивны. Вследствие реакционной способности окиси азота и азотистой кислоты окислительно-восстановительный потенциал рассматриваемой системы определяется концентрациями этих веществ (или концентрациями азотистой кислоты и азотноватого ангидрида, которые дают тот же потенциал, поскольку равновесие азотноватого ангидрида с окисью азота и азотистой кислотой устанавливается быстро). Концентрация окиси азота, как правило, бывает неизвестна, но, если известно, что равновесие между HNO_2 , NO и NO_3^- достигнуто, потенциал системы может быть вычислен по концентрациям азотистой кислоты и нитратных ионов. Поэтому очень важно знать, достигнуто или не достигнуто указанное равновесие.

Необходимо рассмотреть еще одну реакцию: окисление окиси азота кислородом до двуокиси азота или азотноватого ангидрида. Эта реакция в газообразной фазе протекает очень быстро. Ее скорость в водном растворе неизвестна, но, повидимому, она также очень велика. Предел, до которого доходит эта реакция, зависит от количества кислорода, введенного в раствор. В реакционных смесях (которые не перемешивались после первоначального смешения) с довольно высокими концентрациями азотистой кислоты выход этой реакции за короткий период времени, вероятно, невелик, иными словами, только небольшая часть азотистой кислоты превращается в нитратные ионы по этой реакции и по различным сопутствующим ей равновесиям.

Из реакций плутония с соединениями азота рассмотрим в первую очередь взаимодействие азотистой кислоты с Pu(V) и Pu(VI) и их восстановление до низших степеней окисления. Наиболее важные сведения об этом приводятся в работе Хиндмена и Эймса [127]. Дальнейшее изложение данного вопроса [128] ведется на основе полученных ими результатов.

Хиндмен и Эймс показали, что при действии азотистой кислоты на раствор Pu(VI) в разбавленной азотной кислоте первичным продуктом восстановления является Pu(V). Пользуясь их данными, можно показать, что равновесие устанавливается при наличии заметных количеств Pu(V) и Pu(VI). Так, в растворе с концентрациями реагентов $1,7 \cdot 10^{-3}$ M Pu(VI), 0,1 M HNO₃, 0,1 M NaNO₃ и 0,1 M HNO₂ при комнатной температуре быстро устанавливается равновесие, при котором 6,2% плутония находится в виде Pu(VI) и 93,8% — в виде Pu(V). Вычисления по уравнению Абеля для скорости реакции показывают, что при этих условиях равновесие $\text{NO} - \text{HNO}_2 - \text{NO}_3^-$ устанавливается почти полностью за 1 мин. Значения концентрации нитратных ионов и азотистой кислоты могут поэтому быть использованы для вычисления потенциала системы. Это позволяет сравнить порядок величины отношения Pu(V) к Pu(VI) с его значением, найденным через потенциал пары Pu(V) — Pu(VI). Было найдено, что значение отношения Pu(V) — Pu(VI), вычисленное по потенциалу этой пары в солянокислом растворе, близко совпадает с приведенным выше экспериментальным значением. Можно это сопоставление провести в обратном порядке и по отношению концентраций Pu(V) и Pu(VI) вычислить потенциал пары Pu(V) — Pu(VI) в этом растворе. Найденное таким путем его значение равно $-0,91$ в.

В вышеописанном опыте равновесие Pu(V) — Pu(VI) устанавливалось медленно, что могло быть обусловлено измеримой скоростью восстановления Pu(VI). Однако эта замедленность оказалась такого же порядка, как и вычисленная для скорости установления равновесия $\text{NO} - \text{HNO}_2 - \text{NO}_3^-$. Можно отметить, что время 50%-ного восстановления Pu(VI) до Pu(V) в растворе составляет менее 25 сек.

Вслед за быстрым достижением равновесия между Pu(V) и Pu(VI) происходит дальнейшее медленное восстановление до Pu(III). Скорость восстановления имела порядок величины, который можно ожидать при диспропорционировании Pu(V). Можно лишь сказать, что в указанных выше условиях при комнатной температуре восстановление Pu(V) азотистой кислотой происходит медленно. Результаты, полученные Кренделом и Томасом [129] для скорости восстановления индикаторных количеств Pu(VI) азотистой кислотой, согласуются с этим заключением. Они установили, что в 0,5 M HNO₃ и 0,01 M HNO₂ при комнатной температуре за 12 час. не происходит заметного восстановления Pu(VI) до Pu(IV) и Pu(III). Повидимому, Pu(VI) быстро восстанавливается до Pu(V), но не далее. Примененный в этой работе метод анализа не обеспечивал раздельного определения Pu(VI) и Pu(V).

При высоких температурах восстановление в растворах азотистой кислоты макроколичеств Pu(VI) до пятивалентного состояния должно протекать весьма быстро. Дальнейшее восстановление до Pu(IV) и Pu(III) должно протекать также быстро, поскольку при высоких температурах скорость диспропорционирования Pu(V) увеличивается. Действительно, при 75° была обнаружена весьма высокая суммарная скорость [73, 130].

Имеются сведения о медленности восстановления Pu(VI) до Pu(IV) и Pu(III) при 75° в сернокислых растворах [77, 131]. Сообщаемое значение скорости имеет тот же порядок, что и для комнатной температуры. Этот факт кажется весьма странным, так как повышение температуры обычно сильно увеличивает скорость реакции. Единственное существенное различие в условиях опытов, проведенных при комнатной температуре и при 75°, состоит в том, что во втором случае

концентрация плутония была в 40 раз меньше. Если уменьшение скорости реакции при 75° должно быть отнесено за счет понижения концентрации плутония, то необходимо сделать вывод, что изучаемая реакция по отношению к плутонию является реакцией, по меньшей мере, второго порядка. Это наводит на мысль, что реакция протекает по механизму диспропорционирования Pu(V) .

Восстановление Pu(VI) нитритными ионами в 45%-ном растворе поташа при комнатной температуре, повидимому, протекает медленно или вовсе не происходит [52].

Потенциал пары азотистая кислота — азотная кислота настолько близок к потенциалу пары $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ в растворах соляной, азотной и хлорной кислот, что при равновесии обычно имеются заметные концентрации как Pu(III) , так и Pu(IV) . При комнатной температуре равновесие, повидимому, устанавливается в течение нескольких минут при следующих концентрациях реагентов: 0,25 М HCl , 0,10 М HNO_2 , следы плутония [129]; 0,005 М HNO_2 , 0,5 М HNO_3 , следы плутония [129]; 0,4 М HNO_3 , 0,1 М HNO_2 и 0,03 М Pu(IV) (Конник, Мак-Ви, 1945 г.).

В качестве восстановителя для Pu(VI) и Pu(IV) изучались также ионы гидроксиламмония. Константа кислотной диссоциации иона гидроксиламмония

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{NH}_3\text{OH}^+]} = 1,5 \cdot 10^{-6},$$

так что в кислом растворе практически присутствуют только ионы NH_3OH^+ . Многие реакции восстановления ионами гидроксиламмония очень сложны, и предсказать их продукты невозможно.

Восстановительные свойства ионов гидроксиламмония по отношению к Pu(VI) , вероятно, примерно одинаковы в азотнокислых и солянокислых растворах; проведение восстановления в растворах обоих типов будет обсуждаться одновременно. Опыты показали [132, 133], что при 0,1 М NH_3OH^+ индикаторные количества Pu(VI) при комнатной температуре восстанавливаются примерно за 30 мин. Полученная степень окисления неизвестна, но, повидимому, это Pu(V) .

Поскольку при проведении анализа лантанфторидным методом стабилизирующий окислитель не применяли, то, по данным работ, нельзя определенно утверждать, что происходило восстановление Pu(VI) . Однако всегда наблюдали почти полное восстановление, причем о восстановлении Pu(VI) свидетельствуют также результаты анализа натрийуранилацетатным методом.

Восстановление макроколичеств Pu(VI) ионами гидроксиламмония изучали в солянокислом растворе [19] при комнатной температуре и следующих концентрациях: 0,5 М HCl , $1,68 \cdot 10^{-3}$ М Pu(VI) и 0,015 М NH_3OH^+ . Результаты показывают, что скорость восстановления Pu(VI) до Pu(V) пропорциональна первой степени концентрации Pu(VI) , причем константа скорости k , определяемая уравнением

$$-\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k[\text{Pu(VI)}],$$

равна $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ мин.}^{-1}$. Зависимость скорости восстановления от концентрации ионов гидроксиламмония неизвестна. При проведении описываемых опытов после образования заметных количеств Pu(V) начал появляться Pu(III) . Вычисление показало, что Pu(III) образуется как раз с такой скоростью, которую следует ожидать для механизма диспропорционирования Pu(V) . Поэтому можно сделать вывод, что прямое восстановление Pu(V) до Pu(IV) или Pu(III) ионами гидроксиламмония

при рассматриваемых условиях протекает очень медленно. Данные, полученные на макроконцентрациях плутония спектрофотометрическим методом, показывают, что при комнатной температуре скорость восстановления Pu(VI) ионами гидроксиламмония имеет одинаковый порядок в 0,5 М HNO₃ и 0,5 М HCl (Конник, Мак-Ви, Шелаин, 1944 г.). Первоначально Pu(VI) восстанавливается до Pu(V). Влияние кислотности на восстановление Pu(VI) до Pu(V) неизвестно. Скорость восстановления при повышении температуры, повидимому, увеличивается.

Восстановление Pu(IV) до Pu(III) ионами гидроксиламмония в растворах разбавленных кислот протекает при комнатной температуре с измеримой скоростью. Восстановление в серноокислых и азотноокислых растворах идет быстрее, чем в серноокислых [16, 134]. Нижний предел скорости восстановления может быть установлен по данным Крендолла и Томаса [129], работавших с индикаторными концентрациями плутония. Если предположить, что скорость восстановления Pu(IV) пропорциональна его концентрации в первой степени, т. е. что

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = k[\text{Pu(IV)}],$$

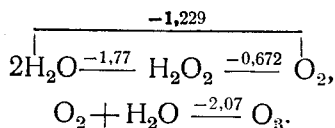
то значение константы k , согласно этим данным, оказывается равным 1,2 мин.⁻¹ при комнатной температуре и 0,1 М NH₃OH⁺ в 0,5 М HNO₃.

Гидразин в кислом растворе является сильным восстановителем. Он может действовать также в качестве окислителя, восстанавливаясь до NH₄⁺, но, как правило, эта реакция протекает крайне медленно. В кислых растворах гидразин существует в форме иона гидразония N₂H₅⁺, как это видно из значения константы равновесия

$$\frac{[\text{N}_2\text{H}_4][\text{H}^+]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} = 1,18 \cdot 10^{-8}.$$

Восстановление макроколичеств Pu(VI) гидразином изучали в 0,5 М HCl (Конник, Мак-Ви, 1945 г.). При 25° в 0,5 М HCl время 50%-ного восстановления плутония составляет 180 мин. при концентрациях реагентов 5,9 · 10⁻⁴ М Pu и 0,049 М N₂H₅Cl. Первоначальным продуктом восстановления является Pu(V), хотя низшие степени окисления появляются ранее, чем восстановление Pu(VI) полностью закончится. Скорость образования Pu(III) и Pu(IV), найденная на опыте, совпадает с тем ее значением, которое можно предсказать по скорости диспропорционирования Pu(V); отсюда следует сделать вывод, что восстановление Pu(V) ионами гидразония при этих условиях происходит медленно. Конечным продуктом восстановления является Pu(III).

Кислород



Все эксперименты по окислению Pu(IV) и Pu(VI) озоном проводили с индикаторными количествами плутония. Анализ осуществляли путем осаждения фторида лантана, и стабилизирующий окислитель не применяли, за исключением тех случаев, когда им служил добавляемый катализатор. В некоторых случаях наблюдаемый «каталитический эффект», быть может, обуславливался стабилизирующим действием окисленного катализатора во время проведения анализа фторидным методом.

Перльман [135] не обнаружил за 20 мин. окисления $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ при действии озона в $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 25° . Озон барботировал через раствор вместе с кислородом, причем содержание озона составляло от 3 до 5%. Гемейкер [136], однако, установил, что в двух опытах при комнатной температуре в $0,03\text{ M H}_2\text{SO}_4$ окисление за 30 мин. составило 40 и 64%. Он применял ток кислорода, содержащего 7% озона. Невоспроизводимость этих результатов обуславливается, вероятно, отсутствием стабилизирующего окислителя. В опытах Гемейкера и Перльмана окисление могло быть значительно более полным, чем показал их анализ. При 80° Гемейкер обнаружил такую же невоспроизводимость результатов.

Перльман [135] показал, что окисление озоном катализируется церием (III), который окисляется озоном до $Ce(IV)$ и, в свою очередь, окисляет $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$. Инглиш [137] нашел, что ионы серебра также служат катализатором благодаря окислению до $Ag(II)$ или до $Ag(III)$.

Таблица 45

**Каталитическое действие ионов серебра и церия при окислении
озоном $Pu(IV)^a$ до $Pu(VI)$**

Катализатор	Концентрация катализатора $\times 10^3$, моля/л.	Концентрация H_2SO_4 , моля/л.	Содержание озона в кислороде, %	Температура, $^\circ C$	Продолжительность, мин.	Окисление, %	Литература
Ce^{3+}	6	1	~ 4	80—90	60	70	138
Ce^{3+}	1,45	0,03	~ 7	~ 0	30	99	136
Ag^+	1,85	0,03	~ 7	~ 0	30	93	136

^a Плутоний был взят в индикаторных концентрациях.

Результаты каталитического действия этих двух ионов представлены в табл. 45. Данные показывают, что, как и можно было ожидать, скорость окисления при катализе церием увеличивается с понижением концентрации серной кислоты. Как уже отмечалось, наблюдаемое каталитическое действие серебра и церия может быть в некоторой степени обусловлено действием ионов этих металлов в высших степенях окисления как стабилизирующих окислителей при проведении анализа лантан-фторидным методом.

Известно, что окисление кислородом в кислых растворах [49] обычно проходит через стадию образования перекиси водорода и, вероятно, включает образование HO_2 как первую ступень рассматриваемых реакций. Для восстановления кислорода до HO_2 требуется наличие сильного восстановителя. Поэтому в кислых растворах реакция протекает медленно, если нет достаточно сильного восстановителя. Например, окисление иона Fe^{2+} протекает медленно именно потому, что потенциал пары $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ равен приблизительно $-0,77\text{ в}$, но окисление U^{3+} до U^{4+} происходит быстро, поскольку потенциал этой пары равен $0,6\text{ в}$.

Кислород имеет потенциал, достаточный для того, чтобы вызвать окисление $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$. Однако эта реакция протекает, повидимому, довольно медленно, поскольку в кислых растворах даже в течение длительного времени при высоких температурах не наблюдалось окисления кислородом. В щелочных растворах окисление также происходит весьма медленно. При стоянии $Pu(OH)_4 \cdot xH_2O$ в $0,25\text{ M NaOH}$ в течение 24 час. и последующем нагревании до 100° в течение 4 час. либо совсем не наблюдалось окисления, либо окисление было небольшим [121]. Подоб-

ные результаты были получены при нагревании гидроокиси плутония в 1 М NaOH в течение 2 час. при 100°.

Окисление Pu(III) до Pu(IV) кислородом в кислых растворах протекает медленно. Конник и Мак-Ви [139] не обнаружили окисления $5,2 \cdot 10^{-3}$ М Pu(III) в 0,5 М HCl при комнатной температуре в течение 42 час. даже в том случае, когда давление кислорода над раствором составляло 1 атм. Этот же раствор в запаянной ампуле под давлением кислорода над раствором, равным 1 атм, при нагревании в течение 4 час. до 97°, показал окисление до Pu(IV) в размере 2,5%. Краус и Дэм [48] не обнаружили в течение 16 час. никаких признаков окисления Pu(III) в солянокислом (pH = 1,5) и хлорнокислом (pH = 0,32) растворах, находящихся в контакте с воздухом, при комнатной температуре и концентрации Pu(III) около $2 \cdot 10^{-3}$ М.

В сернокислых растворах окисление Pu(III) до Pu(IV) кислородом протекает быстрее. Раствор Pu(III) в смеси 0,1 М H₂SO₄ и 0,3 М HCl сильно окисляется в течение нескольких дней [140]. Действие серной кислоты, вероятно, связано с ее стабилизирующим действием по отношению к четырехвалентному состоянию. В результате этого потенциал пары Pu(III) — Pu(IV) сдвигается приблизительно от —0,98 в в хлорной кислоте до —0,75 в в 1 М H₂SO₄. Как уже обсуждалось, этот сдвиг, в свою очередь, вызывает увеличение скорости окисления.

О'Коннор [79] обнаружил, что оксалат Pu(III) легко окисляется в контакте с раствором состава 0,2 М HC₂O₄⁻, 0,7 М C₂O₄²⁻, 0,1 М HSO₃⁻ и $6,7 \cdot 10^{-4}$ молей плутония на литр. Окисление как Pu(III) до Pu(IV), так и HSO₃⁻ до SO₄²⁻ вызывается, повидимому, кислородом. Концентрация H⁺ в растворе составляла примерно $2 \cdot 10^{-5}$ М.

Окисление гидроокиси Pu(III) до гидроокиси Pu(IV) кислородом протекает исключительно быстро [16, 17], что затрудняет приготовление растворов чистого Pu(III) осаждением его гидроокиси с последующим растворением в кислоте [110].

Перекись водорода термодинамически неустойчива и поэтому способна вызывать как окисление, так и восстановление некоторых систем. Так, она может окислять Pu³⁺ до Pu⁴⁺, превращаясь в воду, но в том же растворе она может также восстанавливать Pu(IV) до Pu(III) с выделением кислорода. Когда скорость окисления как раз равна скорости восстановления, концентрации окисленной и восстановленной форм, например Pu³⁺ и Pu⁴⁺, остаются постоянными и наступает стационарное состояние. При таких условиях суммарной реакцией становится разложение перекиси водорода. Последующее изложение будет посвящено скоростям окисления и восстановления перекисью водорода плутония различных степеней окисления и стационарным состояниям, к которым приводят эти реакции.

Проведена значительная работа по изучению окисления и восстановления плутония в индикаторных концентрациях перекисью водорода. Полученные результаты показывают, что поведение индикаторных количеств отличается от поведения макроколичеств плутония. Обсуждение результатов опытов с индикаторными количествами будет отложено и ранее будут рассмотрены экспериментальные данные, полученные на макроколичествах плутония.

Изучение восстановления Pu(VI) перекисью водорода проводилось спектрофотометрически в 0,5 М HCl (Конник, Мак-Ви, 1945 г.). Восстановление производили приблизительно при 25° и следующих начальных концентрациях: $2,96 \cdot 10^{-3}$ М Pu(VI), $3,56 \cdot 10^{-3}$ М H₂O₂ и 0,5 М HCl. Реакции, которые протекают в таком растворе, чрезвычайно сложны.

Они служат наглядной иллюстрацией того, насколько многообразным может быть химическое поведение перекиси водорода. Полученные данные представлены на рис. 23, на котором показана зависимость процентного содержания плутония в различных состояниях от продолжительности восстановления. Для удобства данные приведены в виде двух

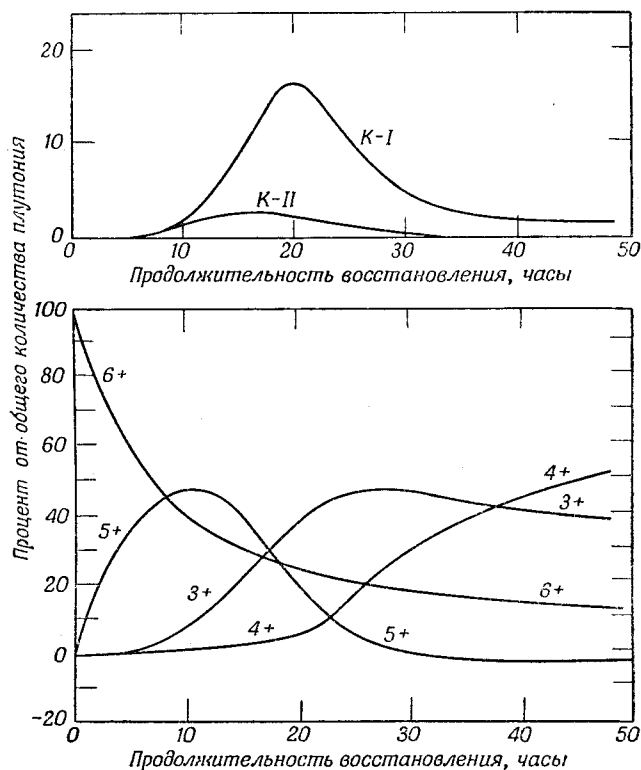


Рис. 23. Восстановление Pu(VI) перекисью водорода в $0,5\text{M HCl}$

$\Sigma[\text{Pu}] = 2,96 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Первоначальная концентрация $\text{H}_2\text{O}_2 = 3,56 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
Температура около 25° .

различных графиков. Разные степени окисления плутония указаны соответствующими цифрами; обозначения $K-I$ и $K-II$ относятся к двум перекисным комплексам четырехвалентного плутония [141], которые будут описаны ниже.

Как показывает рис. 23, начальной реакцией, которая протекает в системе, является восстановление перекисью водорода Pu(VI) до Pu(V) . Используя данные для первых 6 час. прохождения реакции и введя поправку на образование Pu(III) , можно вычислить константу скорости этой реакции восстановления. Экспериментальные данные довольно хорошо удовлетворяют следующему уравнению скорости реакции:

$$-\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k[\text{Pu(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2],$$

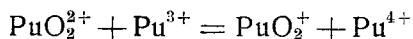
где $k = 0,50 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что имеющиеся данные обеспечивают довольно хорошую проверку правильности отражения приведенным уравнением зависимости скорости восстановления от кон-

центрации Pu(VI), но не позволяют надлежащим образом проверить зависимость от концентрации перекиси водорода, поскольку последняя не меняется существенно в течение рассматриваемого промежутка времени.

Рассмотрим далее окисление Pu(V) до Pu(VI) перекисью водорода. Непосредственно из рассмотрения рис. 23 можно вывести заключение, что скорость этой реакции меньше скорости восстановления Pu(VI), поскольку концентрация Pu(V) превосходит концентрацию Pu(VI) при дальнейшем течении реакции. Изучение скорости реакции за время до 6 час. не дает указаний на окисление Pu(V) перекисью водорода, которое проявилось бы в уменьшении скорости исчезновения Pu(VI) при достижении стационарного состояния. Поэтому можно сделать заключение, что в рассматриваемых условиях скорость восстановления Pu(VI) перекисью водорода по меньшей мере в 10 раз превышает скорость окисления Pu(V) и что при устойчивом состоянии для Pu(VI), Pu(V) и перекиси водорода отношение Pu(VI) к Pu(V) составит менее одной десятой.

Приблизительно через 4 часа после начала реакции обнаруживается Pu(III), а концентрация Pu(V) достигает максимума и начинает уменьшаться. Возникает вопрос, происходит ли восстановление плутония до степеней окисления ниже Pu(V) путем прямого восстановления Pu(V) перекисью водорода или путем диспропорционирования Pu(V). Вычисления показывают, что скорость восстановления плутония до более низких степеней окисления точно равна той, которую можно ожидать на основании механизма диспропорционирования. Поэтому можно сделать вывод, что в данных условиях прямое восстановление Pu(V) до Pu(IV) и Pu(III) происходит медленно по сравнению со скоростью по механизму диспропорционирования.

Дальнейшие изменения в ходе опыта частично определяются быстро устанавливающимся равновесием



и частично тоже быстро устанавливающимся равновесием Pu⁴⁺ с двумя его пероксидными комплексами [141]. Комплекс, обозначенный на рис. 23 через *K-I*, как полагают, состоит из двух ионов Pu⁴⁺, соединенных перекисным мостиком, одной группы OH⁻ либо присоединенной к одному из атомов плутония, либо соединяющей оба плутониевых атома вторым мостиком. Его раствор имеет коричневый цвет. Комплекс, обозначенный через *K-II*, окрашен в красный цвет и, как полагают, представляет комплекс *K-I* с присоединенной к нему дополнительной группой НОО⁻. Обе перекисные группы или образуют двойной мостик между атомами плутония, или одна из них присоединена только к одному атому плутония. Концентрации *K-I* и *K-II* увеличиваются в ту стадию опыта, когда происходит восстановление до Pu(IV) и Pu(III), и затем уменьшаются, когда падает концентрация перекиси водорода и Pu(IV). *K-I*, *K-II* и Pu⁴⁺ приходят в стационарное состояние по отношению к Pu³⁺ и перекиси водорода, что будет рассмотрено ниже на основе других данных. Количественное истолкование экспериментальных данных (рис. 23) затруднительно особенно к концу реакции, поскольку концентрация перекиси водорода в ходе опыта неизвестна из-за каталитического разложения ее плутонием. Отрицательные значения процентного содержания Pu(V) в конце опыта, указанные на рис. 23, обусловлены экспериментальными ошибками и свидетельствуют о том, что абсолютная точность этих значений невелика. Относительная точность данных для каждой степени окисления во времени, вероятно, больше.

Мэнион и Краус [142] изучали восстановление Pu(VI) перекисью водорода в растворах с низкой кислотностью. Они установили, что при комнатной температуре полное восстановление Pu(VI) до Pu(V) происходит за 20 мин. при следующих концентрациях реагентов: $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Pu(VI) и $0,05 \text{ M}$ H_2O_2 в растворе HClO_4 с $\text{pH} = 3,02$. В течение последующих 5 час. не происходило восстановления до более низких степеней окисления. В подобном растворе [143] при нагреве до 50° в течение 1 часа не было обнаружено и признаков дальнейшего восстановления Pu(V) . В другом опыте [142] применялась более высокая концентрация перекиси водорода при большей кислотности раствора; восстановление произошло очень быстро и при комнатной температуре практически закончилось за 5 мин., о чем судили по выделению кислорода. Концентрации реагентов были: $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Pu(VI) и $0,1 \text{ M}$ H_2O_2 в хлорнокислом растворе, $\text{pH} = 2,29$. Даже при увеличении концентрации перекиси водорода до $1,12 \text{ M}$ спектрофотометрическим анализом в растворе обнаруживали только Pu(V) . При стоянии в течение 2 суток раствор становился слегка мутным, вероятно, вследствие образования перекиси Pu(IV) . Очевидно, что восстановление Pu(VI) до Pu(V) перекисью водорода при pH от 2

Таблица 46

Скорость восстановления Pu(IV) до Pu(III) перекисью водорода при 25°

Концентрация HCl , моли/л	Первоначальная концентрация $\text{H}_2\text{O}_2 \times 10^4$, моли/л	Первоначальная концентрация $\text{Pu(IV)} \times 10^4$, моли/л	Время 50%-ного восстановления плутония, мин.
0,5	282	2,95	29
0,5	36,2	12,2	48
0,5	7,87	2,86	64
0,5	2,34	3,14	98
0,2 ^a	25,4	2,38	66
0,2 ^a	2,31	3,82	300

^a Кроме кислоты, раствор содержал NaCl в $0,3 \text{ M}$ концентрации для поддержания постоянной ионной силы раствора равной 0,5.

реакции. Реакция весьма усложнена образованием пероксидных комплексов Pu(IV) . В табл. 46 приведены типичные данные для скорости реакции при различных условиях. Для предотвращения осаждения перекиси Pu(IV) применялись низкие концентрации плутония и перекиси водорода.

Окисление Pu(III) до Pu(IV) перекисью водорода изучали мало (Конник, Мак-Ви, 1945 г.). В $0,5 \text{ M}$ HCl скорость окисления меньше, чем скорость восстановления Pu(IV) перекисью водорода. В результате двух конкурирующих реакций — окисления Pu(III) и восстановления Pu(IV) перекисью водорода — достигается стационарное состояние, при котором перекись водорода каталитически разлагается. Действительно стационарное состояние устанавливается только при очень малых концентрациях перекиси водорода, поскольку при больших концентрациях перекиси происходит связывание Pu(IV) в пероксидный комплекс, что влияет на указанное состояние. Установлено, что при очень малых концентрациях перекиси водорода в $0,5 \text{ M}$ HCl при комнатной температуре

до 3 протекает быстро, но восстановление Pu(V) до Pu(IV) или Pu(III) — очень медленно.

В последнем опыте к концу вторых суток была измерена концентрация перекиси водорода, оказавшаяся равной $0,79 \text{ M}$, вместо первоначального значения $1,12 \text{ M}$. Это уменьшение было вызвано каталитическим разложением перекиси водорода плутонием.

Проводилось изучение скорости восстановления Pu(IV) до Pu(III) перекисью водорода (Конник, Мак-Ви, 1945 г.), но полученные данные не были обработаны в виде уравнения скорости

в стационарном состоянии плутоний представлен главным образом Pu(III) наряду с несколькими процентами Pu(IV).

Как сообщают Кронер и Кошленд [144], окисление Pu(III) до Pu(IV) перекисью водорода в 1 М H_2SO_4 при комнатной температуре протекает быстро. Как показало визуальное наблюдение, Pu(III) в 10^{-2} М концентрации почти полностью окисляется 0,2—0,5 М H_2O_2 в течение 1—2 мин.; образование сульфатного комплекса Pu(IV) сдвигает, пови́дному, стационарное состояние в сторону больших количеств Pu(IV) по сравнению с тем же состоянием для серноокислого раствора. В результате изучения [145—147] каталитического разложения перекиси водорода четырехвалентным плутонием в серноокислых растворах выяснилось, что в 1 М H_2SO_4 , содержащей $1,7 \cdot 10^{-2}$ М Pu(IV), за 3 часа при комнатной температуре концентрация перекиси водорода уменьшается приблизительно в 10 раз по сравнению с ее первоначальным значением $5 \cdot 10^{-3}$ М. В настоящее время не представляется возможным полученные данные представить в виде уравнения скорости реакции и константы для стационарного состояния.

Как уже ранее отмечалось, результаты опытов с перекисью водорода и индикаторными количествами плутония отличаются от результатов, полученных с макроконцентрациями плутония. Гемейкер [148] изучал систему в 1 М HClO_4 при 95° в присутствии от 0,16 до 0,26 М H_2O_2 . Он установил, что, если в начале реакции индикаторные количества плутония предположительно находились в четырехвалентном состоянии, то через короткое время при действии 0,2 М H_2O_2 приблизительно 75 % плутония превращаются в форму, которая не увлекается фторидом лантана. Время 50 %-ного окисления плутония составляет, вероятно, около 10 мин.; начав опыт с индикаторными количествами плутония, окисленного до Pu(VI) 0,01 М двухвалентным серебром (которое перед добавлением перекиси водорода восстанавливали водой до Ag^+), Гемейкер нашел, что при действии 0,26 М H_2O_2 приблизительно 80 % плутония остается в форме, не способной осаждаться со фторидом лантана. Имеющиеся данные указывают на наличие стационарного состояния.

Превращение индикаторных количеств Pu(IV) в состояние, в котором не происходит соосаждения со фторидом лантана, было также отмечено Ангерменом и другими [149]. Установлено, что индикаторные количества Pu(IV) в 1 М HNO_3 и HCl недостаточно полно увлекаются фторидом лантана, если раствор сделать 0,40 М по H_2O_2 и нагревать его до 65° в течение 60 мин. В таких же условиях, но без нагревания никаких помех осаждению с носителем отмечено не было.

В опытах Гемейкера и Ангермена не была определенно установлена природа состояния, в котором находятся индикаторные количества плутония, не захватываемые фторидом лантана. Это не может быть Pu(III) и, вероятно, не может быть Pu(IV) в форме пероксидного комплекса, поскольку опытным путем установлено, что переход плутония в состояние, в котором он не увлекается фторидом лантана, происходит медленно, в то время как образование пероксидного комплекса Pu(IV) должно быть быстрым. Поэтому плутоний, который не увлекается фторидом лантана, должен быть Pu(V) или Pu(VI). Как полагают, не связанный в комплекс Pu(V) уносится фторидом лантана; таким образом, если это и Pu(V), то он должен быть связан в пероксидный комплекс. Возможно также, что Pu(V) окисляется перекисью водорода до Pu(VI) при добавлении плавиковой кислоты во время проведения лантанфторидного анализа.

Результаты опытов с индикаторными количествами плутония явно отличаются от результатов, полученных с макроколичествами плутония.

В опытах с индикаторными количествами плутония заметная часть его окисляется, повидимому, до Pu(V) и Pu(VI) , тогда как почти весь плутоний, взятый в макроколичествах, восстанавливается до Pu(III) . Однако оба ряда опытов различны в нескольких отношениях. Опыты с индикаторными количествами плутония проводились при значительно более высоких концентрациях перекиси водорода и более высоких температурах. При более высоких концентрациях перекиси водорода может происходить связывание Pu(V) и Pu(VI) в пероксидный комплекс, а при более высокой температуре стационарное состояние может быть сильно смещено от его положения при комнатных температурах. Предположение о связывании Pu(V) или Pu(VI) в пероксидный комплекс при высоких концентрациях перекиси водорода подтверждается тем, что доля плутония, не увлекаемого фторидом лантана, увеличивается при увеличении концентрации перекиси водорода [150].

Результаты, полученные в сернокислых растворах, трудно, повидимому, примирить с этими доводами. Гемейкер обнаружил, что если исходить из индикаторных количеств Pu(IV) , то в $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ при температуре 95° и $0,2\text{ M}$ концентрации H_2O_2 количество плутония, не увлекаемого фторидом лантана, достигает приблизительно 56%. Нелегко представить, почему при сильном комплексообразующем действии сульфатных ионов стационарное состояние не оказалось более сильно смещенным в сторону Pu(IV) ; однако нельзя исключать возможность того, что сульфатный комплекс Pu(IV) обладает такими кинетическими свойствами, которые обуславливают именно небольшой сдвиг стационарного состояния.

Показано [142], что ионы Fe^{3+} катализируют окисление Pu(V) до Pu(VI) перекисью водорода. Для опытов был приготовлен хлорнокислый раствор ($\text{pH} = 3,02$), содержащий реагенты в концентрациях $4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ Pu(V) и $0,05\text{ M H}_2\text{O}_2$. При создании в растворе 10^{-3} M концентрации $\text{Fe(NO}_3)_2$ происходило обильное выделение газа, концентрация перекиси водорода уменьшалась до $4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, и при комнатной температуре 15% плутония окислялось до Pu(VI) . Таким образом, при каталитическом разложении перекиси водорода железом часть плутония окисляется до Pu(VI) . В 1 M HClO_4 при комнатной температуре каталитическое окисление практически заканчивается за несколько минут; концентрации реагентов при этом были $0,0167\text{ M Fe}^{3+}$ и около $0,05\text{ M H}_2\text{O}_2$ [151]. Другие подобные опыты дали тот же результат [143].

Об окислении Pu(IV) до Pu(VI) перекисью водорода в присутствии ионов Fe^{3+} сообщали Баррик, Кеннеди и Мэнион [152]. Они установили, что в растворе азотной кислоты окисление, катализованное ионами Fe^{3+} , при 50° протекает с умеренной скоростью. Типичными являются, например, такие результаты: при 50° в 1 M HNO_3 , содержащей $1,7 \cdot 10^{-3}\text{ M Pu(IV)}$, $1 \cdot 10^{-3}\text{ M Fe(NO}_3)_3$ и $0,27\text{ M La(NO}_3)_3$, 18% Pu(IV) окисляется до Pu(VI) или, возможно, до Pu(V) за 60 мин.

Кроме того, получены данные об окислении твердой перекиси плутония перекисью водорода при каталитическом воздействии ионов Fe^{3+} . Твердую перекись или, возможно, гидроокись Pu(IV) размешивали в $0,01\text{ M}$ растворе HClO_4 , содержащем $0,05\text{ M H}_2\text{O}_2$. При доведении концентрации нитрата трехвалентного железа до $0,01\text{ M}$ по железу происходило обильное выделение газа и почти весь осадок быстро растворялся с образованием светлозеленого раствора. После стояния в течение 36 час. при 25° раствор был прозрачным и почти бесцветным. Концентрация плутония составляла в нем $3,1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, из которых около 80% было Pu(V) и около 20% Pu(VI) ; $\text{pH} = 2,02$.

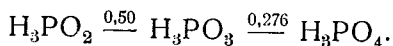
Действие перекиси водорода на Pu(IV) и Pu(VI) изучали в щелочных и карбонатных растворах. Применяя индикаторные количества плу-

тония, Гарнер [60] обнаружил частичное окисление Pu(IV) до Pu(VI) при действии 0,2 М NaHO₂ в 0,8 М растворе NaOH при 99°. За 60 мин. окислилось 33% плутония, а предельная степень окисления, повидимому, должна быть близкой к 40%. При комнатной температуре если и наблюдалось окисление, то оно было невелико, как и в случае 0,001 М раствора NaOH. Результаты этих опытов следует признать неточными, так как большая часть плутония была, вероятно, связана осадком гидроокиси лантана [153] и, кроме того, при анализе не применялся стабилизирующий окислитель.

Гофман [153] показал, что восстановление Pu(VI) до Pu(IV) перекисью водорода в 0,33 М Na₂CO₃ протекает быстро при комнатной температуре. Он обнаружил, что при 22° по истечении 12 час. вовсе не остается Pu(VI); перекись водорода с первоначальной концентрацией 0,1 М почти полностью разлагается за 2 часа. Мур и Дэм [52], применяя макроконцентрации плутония, получили результаты, согласующиеся с данными Гофмана. Они наблюдали почти мгновенное восстановление $5 \cdot 10^{-3}$ М Pu(VI) до Pu(IV) при действии 0,01 М HO₂⁻ в 45%-ном растворе поташа при 25°. В этом растворе Pu(IV), повидимому, образует комплекс, содержащий одновременно пероксид и карбонат.

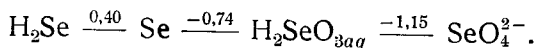
Плутоний в шестивалентном состоянии может быть восстановлен до более низкой степени окисления сильным нагреванием в концентрированной серной кислоте [6]. Продуктами реакции являются, повидимому, Pu(IV) и кислород. На макроколичествах плутония изучалась зависимость процента восстановления от продолжительности нагрева. Типичным результатом является восстановление 36% плутония по истечении 70 мин. нагревания до выделения паров SO₃ [154].

Фосфор



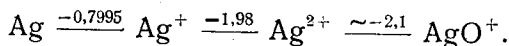
Фосфорноватистая кислота H₃PO₂ является сильным, но медленно действующим восстановителем. Опыты по восстановлению фосфорноватистой кислотой проводили только с индикаторными количествами плутония [133, 155]. Полученные данные указывают на частичное восстановление Pu(VI), но, поскольку при анализе не применяли стабилизирующего окислителя, определенных выводов сделать нельзя.

Селен



Мур и Дэм [52] не обнаружили окисления Pu(IV) ионами селената в 45%-ном растворе поташа при нагревании до 75° в течение 30 мин. Потенциал пары SeO₃²⁻ — SeO₄²⁻ в 1 М OH⁻ составляет около —0,03 в. Либо потенциал этой пары недостаточно отрицателен для окисления Pu(IV), либо эта реакция протекает медленно.

Серебро



Окисление Pu(IV) до Pu(VI) двухвалентным серебром в азотнокислом растворе протекает исключительно быстро при комнатной температуре. Гемейкер [156] установил, что при действии 0,01 М Ag²⁺ в 1,1 М HNO₃ практически полное окисление индикаторных количеств Pu(IV) происходит в пределах 1 мин. В 11 М HNO₃ при 0,1 М концентрации Ag²⁺ реакция также практически заканчивалась менее, чем за 1 мин. Окисление Pu(IV) до Pu(VI) персульфатными ионами при каталитическом

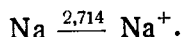
действии ионов серебра происходит очень быстро. Каталитическое действие серебра заключается в том, что, окисляясь до Ag(II) или Ag(III) , оно, в свою очередь, вызывает окисление плутония (см. ниже).

Мур и Дэм [52] установили, что окись серебра способна окислять Pu(IV) до Pu(VI) в 45%-ном растворе поташа. Они сообщают, что при 75° от 90 до 100% плутония окисляется за 45 мин. Количество применявшейся окиси серебра не указывается.

Показано (Кинг, Мак-Ви, 1944 г.), что металлическое серебро восстанавливает Pu(VI) до Pu(V) в 0,5 М HCl при комнатной температуре. 0,5 М HCl , содержащую $1,7 \cdot 10^{-3}$ М Pu(VI) , перемешивали в течение 3 мин. с порошкообразным металлическим серебром, взятым в количестве 1,4 мг на 1 мл раствора, после чего серебро отделяли и раствор оставляли стоять в течение 30 мин. Раствор имел следующий состав: 62% Pu(VI) , 23% Pu(V) , 13% Pu(III) и по разности около 2% Pu(IV) . Из этого примера видно, что восстановление Pu(VI) металлическим серебром происходит сравнительно быстро. Образующиеся количества Pu(III) и Pu(IV) , повидимому, можно отнести за счет диспропорционирования Pu(V) , а не за счет прямого восстановления Pu(V) металлическим серебром.

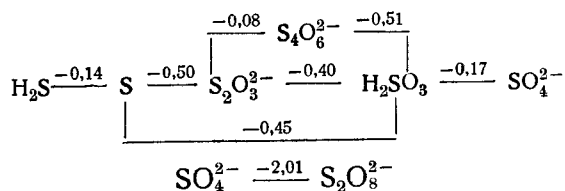
Показано (Конник, Мак-Ви, 1944 г.), что Pu(VI) восстанавливается металлическим серебром до Pu(V) в буферном растворе уксусная кислота — ацетат. В 0,06 М CH_3COOH и 0,2 М CH_3COO^- при 12 мг порошкообразного серебра на 1 мл раствора по истечении 3 мин. с начала перемешивания визуальнo-спектрометрически наблюдалась полоса поглощения Pu(V) 5700 Å. Концентрация плутония была $1,6 \cdot 10^{-3}$ М. По истечении 12 мин. с начала перемешивания полоса поглощения Pu(V) не могла быть более обнаружена, что указывает либо на дальнейшее восстановление, либо на диспропорционирование Pu(V) .

Натрий



Мэджел и Сефола [157] пытались восстановить индикаторные количества плутония в водном растворе до металлического состояния встряхиванием с амальгамой натрия. Они установили, что при условиях, в которых некоторое количество церия было восстановлено до металла, часть плутония перешла в амальгаму. Однако возможно, что плутоний был гидролизован амальгамой в четырехвалентном состоянии, а не восстановлен до металла.

Сера



Прямых данных о скорости окисления Pu(IV) до Pu(VI) персульфатными ионами, повидимому, нет. Однако реакция, вероятно, протекает медленно, по крайней мере, при комнатной температуре. Значительное число работ было проведено по окислению Pu(IV) до Pu(VI) персульфатными ионами в присутствии ионов серебра, которыми часто пользуются в качестве катализатора при окислении персульфатом. Механизм этой реакции в общем включает окисление серебра до трехвалентного состояния с последующим взаимодействием между Ag(III) и восстано-

вителем [126]. Для многих восстановителей скорость реакции определяется взаимодействием персульфатных ионов с Ag(I) с образованием Ag(III) , а не скоростью взаимодействия между Ag(III) и восстановителем.

Большинство опытов было проведено с индикаторными концентрациями плутония. Сиборг и Валь [6] обнаружили, что Pu(IV) легко окисляется персульфатными ионами в присутствии Ag(I) при 80° в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Гемейкер [156, 158] изучал реакцию при следующих условиях: в $0,055 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $72, 22$ и 0° ; в $1,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре и в 1 M HNO_3 при комнатной температуре. Концентрации персульфатных ионов и Ag(I) соответственно равняли $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ и $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Во всех случаях реакция, повидимому, завершалась менее чем за 1 мин.

Томпсон [159] установил, что в 10 M HNO_3 при действии $0,15 \text{ M S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ M Ag(I)}$ проходит практически полное окисление в течение часа при комнатной температуре. Битон и другие [160], а также Бойд и другие (неопубликованная работа) сообщают о быстром окислении плутония в смесях серной кислоты и сульфатов калия или натрия.

Все опыты с макроколичествами Pu(IV) , о которых имеются немногие сообщения, проводились в таких условиях, в которых, судя по результатам работ с индикаторными количествами плутония, следовало ожидать быстрого окисления, что и было найдено в действительности.

Восстановление Pu(VI) в горячих концентрированных растворах серной кислоты обсуждалось на стр. 241.

Восстановление сернистой кислотой индикаторных количеств Pu(VI) известно давно [6], но полностью истолковать происходящую реакцию не представлялось возможным до тех пор, пока не стали доступными макроколичества плутония. Рассмотрим сначала работы с макроколичествами плутония. Шестивалентный плутоний восстанавливается сернистой кислотой [19] первоначально до Pu(V) . Восстановление протекает с измеримой скоростью. Для $0,5 \text{ M}$ раствора HCl с концентрацией Pu(VI) и H_2SO_3 соответственно $1,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ константа скорости реакции восстановления, определяемая уравнением

$$-\frac{d[\text{Pu(VI)}]}{dt} = k[\text{Pu(VI)}][\text{H}_2\text{SO}_3],$$

оказалась равной $k \simeq 20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (Конник, Каша, Шелаин, 1944 г.). Значение этой константы вычислено приблизительно, однако правильность принятого уравнения для скорости реакции определено не доказана. Относительные скорости восстановления, найденные для макро- и микроколичеств плутония, оказались примерно одинаковыми, а поэтому для зависимости скорости реакции от концентрации Pu(VI) можно принять уравнение первого порядка. Для концентрации сернистой кислоты с целью упрощения принята также зависимость первого порядка. Влияние кислотности неизвестно.

Повидимому, в рассматриваемых опытах восстановление Pu(V) до более низких степеней окисления происходит преимущественно или даже целиком по механизму диспропорционирования. Можно поэтому сделать вывод, что в данных условиях восстановление Pu(V) сернистой кислотой происходит медленнее, чем диспропорционирование Pu(V) .

Краус и Мур [36] сообщили о восстановлении при комнатной температуре макроколичеств Pu(VI) до Pu(V) при $\text{pH} = 1,9$. За 5 мин. восстановление было почти полным для $5 \cdot 10^{-4} \text{ M PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_3$, что свидетельствует о более быстром восстановлении при меньшей кислотности раствора. Pu(IV) появляется в этом растворе

только после длительного стояния. Мур и Дэм [52] исследовали восстановление Pu(VI) сульфитом в 45%-ном растворе поташа. Они сообщают, что при доведении концентрации до 0,1 М по SO_3^{2-} раствор из зеленого превратился в бесцветный, вероятно, в связи с образованием Pu(V) .

При добавлении сернистой кислоты к раствору, содержащему индикаторные количества плутония, весь плутоний или часть его переходит в форму, в которой он, как показывает анализ, соосаждается со фторидом лантана. Плутоний восстанавливается, повидимому, до пятивалентного состояния и уносится фторидом лантана. Восстановление индикаторных количеств Pu(VI) сернистой кислотой протекает с измеримой скоростью. Установлено (Кинг, 1943 г.), что константа скорости бимолекулярной реакции (уравнение см. выше) для 0,5 М HNO_3 при комнатной температуре равна приблизительно 10.

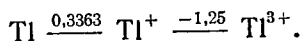
Как показали Хиндмен и другие [17], а также Мастик и Валь [18], восстановление Pu(IV) до Pu(III) сернистой кислотой в слабокислых растворах протекает быстро при комнатной температуре. Реакция замедляется до измеримой скорости при низких концентрациях сернистой кислоты, но количественных данных по этому вопросу нет. Пределы для скорости рассматриваемой реакции могут быть установлены на основании нескольких работ. Так, Эймс [85] наблюдал, что в 1 М HNO_3 , насыщенной сернистой кислотой, при 0,0085 М концентрации Pu(IV) и температуре 25° восстановление практически полностью заканчивается менее чем за 1 мин. Верхний предел скорости реакции восстановления можно найти вычислением по следующим данным (Конник, Каша, Шелаин, 1944 г.); было найдено, что время 50%-ного восстановления Pu(IV) до Pu(III) превышает 0,1 мин. в 0,5 М HCl при комнатной температуре и следующих концентрациях: $1,81 \cdot 10^{-3}$ М плутония и $2 \cdot 10^{-2}$ М H_2SO_4 . Восстановление Pu(IV) до Pu(III) сернистой кислотой протекает значительно медленнее в серноокислых, чем в азотнокислых и серноокислых растворах [161].

Поскольку иод можно титровать [144] тиосульфатом в присутствии Pu(IV) без образования заметных количеств Pu(III) , ионы тиосульфата и тетрагидрата не должны легко восстанавливать Pu(IV) до Pu(III) в серноокислом растворе.

Мур и Дэм [52] сообщают о весьма быстром восстановлении Pu(VI) до Pu(IV) при действии 0,1 М HS^- в 45%-ном растворе поташа при 25°.

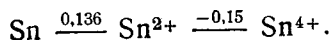
Pu(IV) легко восстанавливается до Pu(III) сероводородом в кислых растворах (Гемейкер, 1944 г.). Количественных данных о скорости восстановления нет.

Т а л л и й



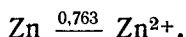
Хотя потенциал пары $\text{Tl(I)}-\text{Tl(III)}$ достаточно отрицателен, чтобы Tl(III) мог окислять Pu(IV) до Pu(VI) , эта реакция, повидимому, протекает очень медленно, поскольку Гарнер [91, 100, 162, 163] не обнаружил никаких признаков окисления при различных условиях для серноокислых и азотнокислых растворов. Единичный опыт (Риз, 1945 г.) показал, что окисление Pu(III) до Pu(IV) ионами Tl^{3+} в хлорноокислом растворе при комнатной температуре протекает очень медленно.

О л о в о



Хиндмен и другие [17] наблюдали, что Pu(IV) легко восстанавливается до Pu(III) хлоридом олова (II) в серноокислом растворе.

Ц и н к



Хиндмен и другие [17] показали, что металлический цинк в 0,5 М HCl легко восстанавливает Pu(VI) до более низкой степени окисления при комнатной температуре. Они установили, что по окончании опыта раствор имеет зеленую окраску. Это заставляет предполагать, что образуется Pu(IV) в коллоидном состоянии (вероятно, вследствие местного недостатка водородных ионов вблизи цинка). В противном случае, безусловно, образовывался бы Pu(III).

Pu(IV) быстро восстанавливается до Pu(III) амальгамой цинка. Карнилья и Кох (1944) и Кох [164] для восстановления Pu(IV) до Pu(III) в сернокислом растворе применяли редуктор Джонса.

Электролитическое окисление и восстановление. Попытки электролитически выделить металлический плутоний из водных растворов были безуспешными [165, 166], как этого и следовало ожидать при сильно электроположительном характере этого элемента.

Об электролитическом выделении плутония на ртутном катоде из водных растворов сообщали Мэджел и Сефола [157, 167], а также Уолтер [168]. Однако, как отмечают Мэджел и Сефола, возможно, что в этих опытах образуются окислы плутония, а не металлический плутоний.

Предпринимались попытки произвести электролитическое восстановление Pu(III) в водных растворах до какой-либо более низкой степени окисления [1, 169]. Однако на катоде происходило выделение газообразного водорода, а не восстановление Pu(III), как и следовало ожидать, принимая во внимание электроположительный характер двухвалентного состояния плутония.

Пара Pu(III)—Pu(IV) на инертном электроде в кислых растворах в высокой степени обратима, как уже отмечалось на стр. 196. Обратимость зависит от легкости окисления и восстановления плутония на электродах. Поэтому можно сделать вывод, что электролитическое окисление Pu(III) до Pu(IV) или восстановление Pu(IV) до Pu(III) будет происходить очень легко без большого перенапряжения.

Это рассуждение применимо также к паре Pu(V)—Pu(VI) в кислом растворе. Электролитическое восстановление Pu(VI) было использовано в качестве метода получения Pu(V) в 0,5 М HCl [19] и в сернокислом растворе при pH равном 2,25 [170]. При восстановлении Pu(VI) в 0,5 М HCl электролитического восстановления Pu(V) до более низкой степени окисления либо совсем не наблюдалось, либо оно было отмечено в небольшой степени. Однако при проведении опыта с меньшей кислотностью было найдено, что до исчезновения всего Pu(VI) происходит значительное восстановление Pu(V) до Pu(IV). Расхождение в результатах, вероятно, следует приписать высокому напряжению, примененному в опытах с pH равным 2,25. При низком напряжении не происходит заметного восстановления Pu(V) в связи с перенапряжением для этой реакции.

Электролитическое окисление Pu(IV) и восстановление Pu(V), хотя и являются в высокой степени необратимыми процессами, могут быть вызваны приложением напряжения, на несколько вольт превышающего равновесный потенциал. Хиндмен и его сотрудники (неопубликованная работа) применяли электролитическое окисление Pu(IV) для приготовления растворов Pu(VI), а ряд других исследователей [114, 171] использовали электролитическое восстановление Pu(VI) для получения растворов Pu(III) или Pu(IV). Перльман [172] показал, что индикаторные

количества Pu(IV) можно электролитически окислить до Pu(VI) в углекислом буферном растворе ($\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$).

Значительная работа проведена по электролизу растворов с индикаторными концентрациями плутония и низкой кислотностью, например в буферных растворах $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$, $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и других [6, 138, 172, 173]. При этом обнаружено, что плутоний частично осаждается на катоде. Однако, как было в то время отмечено экспериментаторами, плутоний, вероятно, выпадает в осадок в виде гидроокиси. Повидимому, принципиальная роль электролиза заключалась в создании местного понижения кислотности около катода, что способствовало осаждению гидроокиси. Отмечено также, что осаждение на катоде происходит более полно, если первоначально плутоний присутствует в шестивалентном состоянии. Определенного объяснения этому явлению нет, но возможно, что гидроокись Pu(IV) пристаёт к катоду плотнее при ее образовании восстановлением Pu(VI) , чем в том случае, когда она просто мигрирует к катоду.

Окисление и восстановление плутония, вызываемые его α -излучением. К числу наиболее интересных реакций плутония относятся его окисление

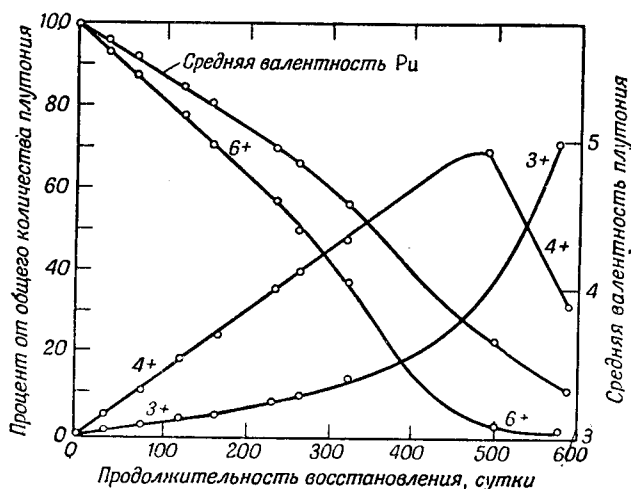


Рис. 24. Восстановление плутония под действием α -частиц в 0,5 М HCl при комнатной температуре.

и восстановление, вызываемые испускаемыми им α -частицами. Альфа-частицы при их замедлении после вылета из ядра вызывают образование в растворе веществ неустоявшегося химического характера, которые способны окислять и восстанавливать плутоний. Так, если раствор Pu(VI) в разбавленной кислоте оставить стоять в течение продолжительного времени, то плутоний медленно восстанавливается до четырехвалентного состояния [174]. На рис. 24 приведены данные о восстановлении раствора Pu(VI) α -частицами в 0,5 М HCl при комнатной температуре ([33], а также Каша, 1945 г.). На рисунке показана средняя валентность и процентное содержание Pu(VI) , Pu(IV) и Pu(III) в зависимости от времени. Как показано на рисунке, за время опыта восстановление достигло среднего валентного состояния 4+ и приближается к 3+. Однако при восстановлении 100% Pu(III) не получится, поскольку, как было установлено (Мак-Ви, 1944 г.), раствор Pu(III)

в 0,5 М HCl при стоянии, медленно окисляясь, приближается к стационарному состоянию, при котором около 90% плутония находится в виде Pu(III) и около 10% — в виде Pu(IV). Указанные реакции окисления и восстановления плутония происходят под действием его α -излучения, и получающаяся в конечном итоге средняя валентность определяется стационарным состоянием для этих противоположных реакций.

Важно проверить, соответствуют ли наблюдаемые скорости окисления и восстановления теоретически ожидаемым для них значениям. По известной энергии α -частиц Pu²³⁹ и периоду полураспада, а также по наблюдаемой скорости восстановления Pu(VI) в 0,5 М растворе HCl под действием α -частиц, которая согласно рис. 24 равна 0,0035 экв плутония в сутки на моль плутония, было вычислено, что в среднем α -частицами затрачивается приблизительно 80 эв, чтобы вызвать восстановление 1 экв Pu(VI). Это значение хорошо укладывается в интервале значений для отношения энергии к выходу у других реакций, вызываемых α -частицами [175], и поэтому можно сделать вывод, что наблюдаемая скорость реакции имеет величину порядка, ожидаемого теоретически.

Природа химических реакций, протекающих при окислении и восстановлении плутония под действием α -частиц, весьма интересна. Кажется невероятным, чтобы эти реакции происходили вследствие непосредственного воздействия α -частиц на ионы плутония, поскольку число ионов плутония в растворе по сравнению с числом молекул воды весьма мало и поэтому почти вся энергия α -частиц расходуется на ионизацию, возбуждение и диссоциацию молекул воды. Окисление и восстановление

Таблица 47

Скорость восстановления плутония под действием его α -излучения

Среда	Концентрация Pu $\times 10^3$, мол/л	Темпе- ратура, С°	Основная степень окисле- ния плутония и другие условия	Уменьшение средней валент- ности в сутки \times $\times 10^2$, единицы	Лите- ратура
1,99 М HClO ₄	1,72	25	Pu (IV)	1,30	39
0,994 М HClO ₄	1,55	25	Pu (IV)	1,28	39
0,8 М HClO ₄	5,4	~ 23	Pu (VI)	< 0,3	176
0,516 М HClO ₄	1,50	25	Pu (VI); 0,5М NaClO ₄	1,07	39
0,481 М HClO ₄	1,73	25	Pu (IV)	1,06	39
0,101 М HClO ₄	1,30	25	Pu (VI); 0,9М NaClO ₄	1,10	39
HClO ₄ , pH 1,01	42	~ 23	Pu (VI)	1,9	176
HClO ₄ , pH 2,50	11	~ 23	Pu (VI)	1,5	176
HClO ₄ , pH 2,80	5,8	~ 23	Pu (VI)	1,4	176
NaOH, pH 7,32	4,7	~ 23	Pu (VI); NaClO ₄	6,0	176
0,3М NaOH		~ 23	Осадок плутоната бария; 0,08М Ba(ClO ₄) ₂	< 8	39
1,545 М HCl	1,50	25	Pu (IV)	0,42	33
0,95 М HCl	1,60	25	Pu (IV)	0,56	33
0,5 М HCl	1,33	~ 20	Pu (VI)	0,35	33
0,108 М HCl	1,74	25	Pu (VI)	0,74	39
0,062 М HCl	1,82	25	Pu (VI)	0,95	39
2—3 М HNO ₃	140	1	Pu (VI)	< 0,06	176
NaOH, pH 7,0—7,1	1,3	~ 23	Pu (VI)	~ 1,7 ^a	176

^a Как вычислено по первым двум экспериментальным точкам, скорость восстановления в этом растворе вначале очень велика, но потом становится гораздо меньшей. При вычислении значения скорости восстановления, приведенного здесь, первая точка была отброшена.

плутония, вероятно, вызываются продуктами, образующимися при действии α -частиц на воду. Атомарный водород и перекись водорода могут действовать в качестве восстановителей, а HO , HO_2 и H_2O_2 — в качестве окислителей.

Влияние различных кислот и температуры на скорость восстановления плутония под действием α -частиц изучалось довольно интенсивно. Результаты приведены в табл. 47. Многие из помещенных в таблице значений являются приближенными, и сопоставление данных в некоторых случаях обнаруживает явное противоречие. Уменьшение средней валентности плутония происходит, как полагают, на 0,003—0,02 единицы в сутки в умереннокислых растворах, но становится большим, повидному, в щелочном растворе.

Основная степень окисления плутония для каждого опыта указана в четвертой графе табл. 47. Данные, приведенные на рис. 24, показывают, что в 0,5 М HCl скорость восстановления заметно изменяется с изменением средней валентности плутония. Этого изменения скорости восстановления при изменении средней валентности не обнаружено в большинстве опытов, результаты которых представлены в табл. 47, что может происходить либо из-за недостаточной продолжительности восстановления, при которой средняя валентность изменяется мало, а следовательно, невелико и влияние этого изменения, либо из-за того, что это влияние маскируется довольно большими ошибками опыта.

Интересно отметить, что скорость восстановления меньше в солянокислых, чем в хлорнокислых растворах. Очевидно, в реакции, протекающей в солянокислом растворе, ионы хлора действуют таким образом, что скорость восстановления плутония уменьшается.

Ценные сведения о механизме реакции можно было бы получить путем сопоставления состава и количества газообразных продуктов, образующихся во время реакции, с количеством восстановившегося плутония. К сожалению, данные о выделении газов даны только для азотнокислых растворов, причем состав этих газов не был определен [177].

ЛИТЕРАТУРА

1. Watters J. I., Orlemann E. F., Report CN-1324 (A-1876), Feb. 14, 1944, p. 7.
2. Thomas C. A., Warner J. C. eds., Report MUC-JCW-223, Dec. 1944, p. 38—39.
3. Moore G. E., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-387, Feb. 15, 1945, p. 27.
4. Koshland D. E., Jr., Dam J. R., Report CL-P-404, Apr. 12, 1945, p. 6.
5. Thomas C. A., Warner J. C. eds., Report MUC-JCW-223, Dec. 1944, p. 47.
6. Seaborg G. T., Wahl A. C., Report A-135, Mar. 19, 1942, Paper 1.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, Vol. 14B, McGraw-Hill Co., Inc., New York, 1949.
7. Bonner N. A., Connick R. E., Duffield R. B., Garner C. S., Gofman J. W., Hamaker J. W., Stoughton R. W., Wahl A. C., in Report CN-239, Aug. 15, 1942, Part 2, p. 1.
8. Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-299, Oct. 15, 1942, Part 1, p. 1.
9. Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-454, Jan. 31, 1943, p. 1; Paper 1.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
10. Duffield R. B., Report CN-261, Sept. 15, 1942, B, Part 2, p. 5.
11. Craig R., Hamaker J. W., Sheline G. E., Report CN-723, June 20, 1943, p. 5.
12. Connick R. E., Gofman J. W., McVey W. H., Sheline G. E., Report CK-1265, Jan. 3, 1944; Paper 3.140 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
13. James R. A., LaChapelle T., по сообщению Thompson S. G., Report MUC-GTS-307, Nov. 23, 1943.
14. Reas W. H., Report CN-1134, Dec. 1, 1943, p. 5.
15. Pimentel G. C., Gofman J. W., Report CN-808, July 20, 1943, p. 6.

16. Connick R. E., McVey W. H., Sheline G. E., Report CN-1360, Feb. 10, 1944, p. 3; Paper 3.12 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
17. Hindman J. C., Kraus K. A., Howland J. J., Jr., Cunningham B. B., Report CN-1324, Feb. 1, 1944, p. 1; Paper 3.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
18. Mastick D. F., Wahl A. C., Report LA-63, Feb. 22, 1944.
19. Connick R. E., Kasha M., McVey W. H., Sheline G. E., Report CN-1912, July 6, 1944; Paper 3.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
20. Zachariasen W. H., Report CK-1367, Feb. 25, 1944, p. 10; Paper 20.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
21. Zachariasen W. H., Report CN-2069, Feb. 28, 1944, p. 10.
22. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Paper 6.40 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
23. Eastman E. D., Fontana B. J., Webster R. A., Report MB-303.
24. Connick R. E., Duffield R. B., Garner C. S., Gofman J. W., Prestwood R. J., Wahl A. C., Report CN-419, Jan. 15, 1943, B, Part 2, p. 5.
25. Gofman J. W., Report CN-250, Aug. 31, 1942, Part 1, p. 10.
26. Gofman J. W., Report CN-867, Aug. 14, 1943, p. 17.
27. Orlemann E. F., Brody B. B., Report MUC-GTS-353, Dec. 21, 1943; Paper 3.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
28. Westrum E. F. Jr., Robinson H. P., Report MUC-GTS-1999, Oct. 4, 1945; Papers 6.53 and 6.54 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949.
29. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report CN-3378, Dec. 27, 1945.
30. Hindman J. C., Report CN-2289, Nov. 1, 1944, p. 1.
31. Hindman J. C., Paper 4.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
32. Rabideau S. W., Lemons J. F., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2895 (1951).
33. Kasha M., Sheline G. E., Report CN-2680, Feb. 17, 1945; Paper 3.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
34. Connick R. E., McVey W. H., Report UCRL-1687, March 1952.
35. Howland J. J., Jr., Kraus K. A., Hindman J. C., Report CK-1371, March 21, 1944, p. 8; Paper 3.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
36. Kraus K. A., Moore G. E., Report CL-P-395, March 15, 1945; Paper 4.19 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
37. Hindman J. C., Report CN-1702 (A-2431), June 1, 1944, p. 1; Paper 3.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1949.
38. Connick R. E., McVey W. H., Report AECD-2455, March 1948; J. Am. Chem. Soc., **73**, 1798 (1951).
39. Kasha M., Paper 3.100 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
40. Evans M. W., Paper 3.30 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
41. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N., Report AECD-2661, Feb. 1, 1949.
42. Kraus K. A., Moore G. E., Report CL-P-414, May 15, 1945, p. 9; Paper 4.19 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
43. Hindman J. C., Report CK-1587, May 17, 1944, p. 2.
44. Howland J. J., Jr., Report CK-1587, May 17, 1944, p. 1; Paper 3.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
45. Watters J. I., Report CK-1371, March 1, 1944, p. 10.
46. Connick R. E., Report CC-3869, May 5, 1948.
47. Kraus K. A., Paper 3.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.

48. Kraus K. A., Dam J. R., Report CL-P-427, June 19, 1945, p. 1; Paper 4.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
49. Latimer W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., New York, 1952.
50. Kraus K. A., Dam J. R., Report CL-P-414, May 15, 1945, p. 1; Paper 4.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
51. Kraus K. A., Dam J. R., Report CL-P-449, Oct. 19, 1945, p. 1; Paper 4.18 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
52. Moore G. E., Dam J. R., Report CN-2216, May 19, 1945.
53. Connick R. E., Paper 3.18 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
54. Gevantman L. H., Kraus K. A., in Report CL-P-427, June 19, 1945, p. 6.
55. Gevantman L. H., Kraus K. A., Report Mon-N-80, June 4, 1946.
56. Gevantman L. H., Kraus K. A., Paper 4.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
57. McVey W. H., Report CN-1588, Apr. 15, 1944, p. 10.
58. Kraus K. A., Howland J. J., Jr., Hindman J. C., Report CN-1324, Feb. 1, 1944, p. 5.
59. Dixon J. S., James R. A., Cooper V. R., Shepard D. F., Thompson S. G., Report CN-778, July 1, 1943, p. 1.
60. Garner C. S., Report CN-282, Sept. 30, 1942, Part 1, p. 4.
61. Hindman J. C., Howland J. J., Jr., Report CN-1585, May 1, 1944, p. 48.
62. Hindman J. C., Howland J. J., Jr., Report CS-1658, March 12, 1944, p. 22.
63. Beaufait L. J., Report CN-601, Apr. 15, 1943, Part B, p. 9.
64. Beaufait L. J., Report CN-654, May 30, 1943, p. 2.
65. Mastick D. F., Wahl A. C., Report LAMS-72, Apr. 1, 1944.
66. Gofman J. W., Report CN-261, Sept. 15, 1942, Part 2, p. 1.
67. Maxwell E. S., Report LA-154, Oct. 6, 1944, p. 5.
68. Ritter D. M., Peterson J. H., Black R. P. S., Johnson W. C., Report CN-1276, Feb. 15, 1944, p. 4.
69. Angerman A. H., Baldwin W. H., Gaarder S. R., Kamack H. J., Lehman P. H., Schneller W. F., Schulze P. A., Balthis J. H., Report CN-1275, Feb. 15, 1944, p. 23.
70. Ritter D. W., Black R. P. S., Johnson W. C., Report CN-1420, Apr. 28, 1944, p. 9.
71. Peery L. C., Hubble H. H., Turk P. H., Vincent P. S., Christiansen E. B., Evans P. B., Gilbert E. R., Straley G. R., Report CN-1894, Aug. 15, 1944, p. 13.
72. James R. A., Thompson S. G., Report CN-914, Sept. 1, 1943, p. 18.
73. Ader M., Sheft I., Malm J. G., Howland J. J., Jr., Report CN-1700, June 19, 1944, p. 31.
74. Malm J. G., Bartell L. S., Ader M., Thompson R. C., Jr., Report CN-2432, Dec. 26, 1944, p. 5.
75. Germany A. H., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-374, Jan. 9, 1945, p. 1.
76. Ader M., Malm J. G., Bartell L. S., Greenlee R. W., Report CN-2288, Nov. 17, 1944, p. 6.
77. Lincoln D. C., Larson R. G., Rasmussen R. W., Hyman H. H., Winner B. M., Report CN-1700, June 19, 1944, p. 26.
78. Halperin J., Report CN-1115, Dec. 13, 1943, p. 29.
79. O'Connor P., Report CN-1702, June 26, 1944, p. 7.
80. Reas W. H., Report CN-2138, Sept. 25, 1944.
81. Koshland D. E., Report CN-503, Feb. 28, 1943, p. 17.
82. Blaedel W. J., Walling M. T., Jr., Report CN-2158, Oct. 25, 1944, p. 52.
83. Sherrill M. S., King C. B., Spooner R. C., J. Am. Chem. Soc., **65**, 170 (1943).
84. Turk E. H., Report CN-1115, Dec. 13, 1943, p. 23.
85. Ames D., Report CN-1702, June 26, 1944, p. 22.
86. Hindman J. C., Kraus K. A., Howland J. J., Jr., Report CK-1371, March 1, 1944, p. 1.
87. Bradshaw B. C., Dean F. M., Gaarder S. R., Johnson G., Kroner J. C., Koshland D. E., Thompson S. G., Report CN-1095, Dec. 1, 1943, p. 1.
88. Thompson S. G., Davidson N. R., Miller D. R., James R. A., Report CN-556, March 31, 1943, p. 16.
89. English S. G., Report CN-179, July 11, 1942, p. 6.
90. Faris B. F., Haines J. G., Report CN-758, June 26, 1943, p. 7.
91. Garner C. S., Report CN-199, July 25, 1942, Part 1, p. 1.
92. Garner C. S., Report CN-261, Sept. 15, 1942, Part 2, p. 2.

93. Hamaker J. W., Report CN-239, Aug. 15, 1942, Part 2, p. 22.
94. Perlman I., Koshland D. E., Magel T. T., Report CN-169, July 3, 1942, p. 7.
95. Perlman I., Koshland D. E., Magel T. T., Report CN-199, July 25, 1942, Part 2, p. 1.
96. Connick R. E., McVey W. H., Report CN-2330, Nov. 1, 1944, p. 19; Paper 3.10 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
97. Garner C. S., Report CN-239, Aug. 15, 1942, Part 2, p. 12.
98. Garner C. S., Report CN-250, Aug. 31, 1942, Part 1, p. 8.
99. Neuss J. D., Rieman W., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2642 (1937).
100. Garner C. S., Report CN-222, Aug. 8, 1942, Part 1.
101. Stahl G. W., Harris R. K., Report CN-758, June 26, 1943, p. 11.
102. Beaufait L. J., Report CN-723, June 20, 1943, p. 12.
103. Kroner J. C., Werner L. B., Report CN-1854, July 31, 1944, p. 8.
104. Fries B. A., Barrick J. G., Bailey B. W., Farabee L. B., Halbach F. L., Kennedy K. K., Spector L., Manion J. P., Cooper V. R., DeWitt D., Gevantman L. H., Report CN-2016, Aug. 31, 1944, p. 7.
105. Brody B. B., Dixon J. S., Smith C., Orlemann E. F., Report CK-1169, Feb. 1, 1944, p. 1.
106. McLane K., Report CN-1702, June 26, 1944, p. 13.
107. Connick R. E., Garner C. S., Gofman J. W., Prestwood R. J., Wahl A. C., Report CN-391, Nov. 31, 1942, Part 2, p. 3.
108. Manion J. P., Kraus K. A., Report CL-P-445, Sept. 15, 1945, p. 7.
109. Clifford A. F., Fries B. A., James R. A., Knox W. J., Koshland D. E., Shepard D. F., Thompson S. G., Report CN-728, June 21, 1943, p. 2.
110. Connick R. E., McVey W. H., Report CN-2330, Nov. 1, 1944, p. 4.
111. Kraus K. A., Dam J. R., Report CL-P-427, June 19, 1945, p. 3; Paper 4.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
112. Gofman J. W., Report CN-250, Aug. 31, 1942, Part 1, p. 12.
113. Cefola M., Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-282, Sept. 30, 1942, Part 2, p. 1.
114. Mastick D. F., Pittman F. K., Wahl A. C., Report LA-75, May 1, 1944.
115. Kohman T. P., Knox W. J., Shepard D. F., Koshland D. E., Clifford A. F., Report CN-601, Apr. 15, 1943, p. 25.
116. Anderson H. H., Paper 6.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
117. Greenlee R. W., Report CN-1585, May 1, 1944, p. 15.
118. Greenlee R. W., Report CN-1510, Apr. 1, 1944, p. 12.
119. Halperin J., Kroner J. C., Hunt J. P., Report CN-1646, July 12, 1944.
120. Sleight N. R., Hein R. E., Wright J. M., Voigt A. F., Report CN-1979, Nov. 20, 1944, p. 18.
121. Connick R. E., McVey W. H., Sheline G. E., Report CN-1350, Feb. 10, 1944.
122. Knox W. J., Report CN-813, July 17, 1943, p. 1.
123. Kraus K. A., Report CK-1587, May 17, 1944, p. 17; Paper 3.17 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
124. Werner L. B. et al., Perkins B. H., Report CN-2880, Nov. 30, 1944, p. 16.
125. Connick R. E., McVey W. H., Report CN-2370, Nov. 1, 1944; Paper 3.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
126. Yost D. M., Russell H., Jr., Systematic Inorganic Chemistry, Prentice-Hall, Inc., New York, 1944.
127. Hindman J. C., Ames D., Report CN-2088, Sept. 21, 1944, p. 12.
128. Connick R. E., Report BC-71, Sept. 1, 1946 (revised Aug. 4, 1947).
129. Crandall H. W., Thomas J. R., Report CN-3733, March 3, 1947.
130. Koshland D. E., Jr., Werner L. B., Dam J. R., Germany A. H., Halperin J., Hunt J. P., Miller D. R., Moore G. E., Report CN-2215, June 30, 1945, p. 17.
131. Lincoln D. C., Winner B. M., Hyman H. H., Rasmussen R. W., Report CN-1762, June 13, 1944, p. 30.
132. Connick R. E., Duffield R. B., Garner C. S., Gofman J. W., Wahl A. C., in Report CN-467, Feb. 13, 1942, Part B, p. 18.
133. Koshland D. E., Jr., Clifford A. F., Johnson G. L., Smith C. W., VanBuren H. G., Zimmerman J. H., Attanas J. G., Auerbach L. H., Berry L. A., Carlson M. W., Grad M. E., Herre E. A., Karp P. L., Kulp R. L., Quinn P. J., Reynolds S. A., Roberts R. E., Report CN-2041, Jan. 8, 1945.

134. Hoekstra H. R., Morgan L. O., Ader M., Malm J. G., Larson R. C., Bartell L. S., Report CN-2158, Oct. 25, 1944, p. 8.
135. Perlman I., Report CN-114, June 6, 1942, p. 2.
136. Hamaker J. W., Report CN-239, Aug. 15, 1942, Part 2, p. 19.
137. English S. G., Report CN-198, July 18, 1942, Part 1, p. 6.
138. Perlman I., Report CN-136, June 20, 1942, p. 1.
139. Connick R. E., McVey W. H., Report CN-2330, Nov. 1, 1944; Paper 3.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1949.
140. Carniglia S. C., Connick R. E., Kasha M., McVey W. H., Sheline G. E., Wilmarth W. K., Report CK-1945, Aug. 19, 1944, p. 25.
141. Connick R. E., McVey W. H., Report CN-3531, July 9, 1946; Paper 4.12 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, Vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1949.
142. Manion J. P., Kraus K. A., Report CL-P-414, May 15, 1945, p. 5.
143. Manion J. P., Kraus K. A., Report CL-P-427, June 19, 1945, p. 15.
144. Kroner J. C., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-374, Jan. 9, 1945.
145. Scott R. B., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-395, Mar. 15, 1945, p. 17.
146. Johnson G. L., Spector L., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-414, May 15, 1945, p. 17.
147. Scott R. B., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-414, May 15, 1945, p. 19.
148. Hamaker J. W., Report CN-261, Sept. 15, 1942, Part B, Sec. 2, p. 7.
149. Angerman A. H., Baldwin W., Coleman R. M., Ritter D. M., Black R., Kamack H., Olson R. E., Schneller W., Wilson J. H., Report CN-1116, Dec. 11, 1943, p. 12.
150. Hamaker J. W., Report CN-250, Aug. 31, 1942, Part 1, p. 4.
151. Kraus K. A., Manion J. P., Report Mon-N-150, Aug. 8, 1946.
152. Barrick J., Kennedy K. K., Manion J. P., Report CN-2802, May 24, 1945, p. 33.
153. Gofman J. W., Report CN-328, Oct. 31, 1942, Part 1, p. 4.
154. Thomas C. A., Warner J. C. eds., Report MUC-JCW-223, Dec. 1944, p. 58.
155. LaChapelle T., Dreher J. L., Thompson S. G., Report CN-728, June 21, 1943, p. 33.
156. Hamaker J. W., Report CN-199, July 25, 1942, Part 1, p. 2.
157. Magel T. T., Cefola M., Report CN-328, Oct. 31, 1942, Part 2, p. 13.
158. Hamaker J. W., Report CN-198, July 18, 1942, Part 2, p. 1.
159. Thompson S. G., Report CN-503, Feb. 28, 1943, p. 8.
160. Beaton R. H., Fields P. R., LaChapelle T. J., Lincoln D. C., Sheft I., Turk E. H., Report CN-991, Oct. 9, 1943, p. 17.
161. Cunningham B. B. et al., Report CS-1725, June 19, 1944, p. 20.
162. Garner C. S., Report CN-216, Aug. 1, 1942, Part 2, p. 2.
163. Garner C. S., Report CN-250, Aug. 31, 1942, Part 1, p. 9.
164. Koch C. W., Report CN-3495, May 16, 1946; Paper 17.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1949.
165. Cook O. A., Report CK-940, Sept. 1943.
166. Zvolner H., Report CK-1169, Feb. 1, 1944, p. 6.
167. Magel T. T., Cefola M., Report CN-343, Nov. 15, 1942, Part 1, p. 9.
168. Wolter F. J., Report CN-315, Oct. 15, 1942.
169. Thomas C. A., Warner J. C. eds., Report MUC-JCW-223, Dec. 1944, p. 38.
170. Dam J. R., Report CL-P-424, Apr. 15, 1945, p. 9.
171. Fryxell R. E., Brody B. B., Orlemann E. F., Report CK-1664, May 30, 1944, p. 6.
172. Perlman I., Report CN-156, June 27, 1942, p. 3.
173. Seaborg G. T., Report CN-114, June 6, 1942, p. 2.
174. Carniglia S. C., Connick R. E., Kasha M., McVey W. H., Sheline G. E., Wilmarth W. K., Report CK-1945, Aug. 19, 1944, p. 18.
175. Lind S. C., The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons, Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1928.
176. Moore G. E., Kraus K. A., Report CL-P-427, June 19, 1945, p. 8.
177. Smith C., Report CN-1928, Aug. 28, 1944, p. 14.

Глава 9

ИОНЫ И МОЛЕКУЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЛУТОНИЙ, В РАСТВОРЕ

И. ХИНДМЕН

Возможно, за исключением некоторых больших однозарядных ионов, таких, как Rb^+ и Cs^+ , положительно заряженные ионы в водных растворах имеют склонность к присоединению воды или других координационных групп. Тенденция к комплексообразованию усиливается с ростом поляризуемости ионов, т. е. с увеличением формального заряда и уменьшением радиуса. Поскольку нет ионов плутония с формальным зарядом меньшим чем $3+$, устойчивых в водных растворах, изучение комплексных ионов плутония имеет большое значение для понимания химии растворов этого элемента.

В этой главе рассматривается значительное число качественных и количественных данных, касающихся поведения ионов плутония в присутствии различных анионов. По мере возможности включались сведения о ионах других элементов, сходных с ионами плутония по заряду и размеру, потому что такое сопоставление дает возможность получить ценные сведения и сделать ряд выводов. В частности, будет обсуждено поведение ионов $3+$ редких земель, которые служили «прототипами» $Pu(III)$, поведение ионов $4+$ тория, урана, нептуния и церия, которые в растворе ведут себя подобно $Pu(IV)$, и ионов урана и нептуния со степенями окисления $5+$ и $6+$, которые, как это было установлено, весьма сходны с ионами плутония в валентных состояниях $5+$ и $6+$.

Полезные сведения были получены на основе различных наводящих экспериментов. Среди них наиболее эффективными оказались измерения потенциала (гл. 8), спектрофотометрические исследования, изучение переноса током, определение растворимости (гл. 10), потенциометрическое титрование и поведение при экстрагировании растворителями. Другие полезные данные были получены при изучении поведения на ионообменных смолах, теплот растворения и окисления, вычислений энтропии, а также при кристаллографических исследованиях (гл. 18).

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Свободная энергия образования ионов и молекул в растворе может быть представлена как сумма двух членов: один, зависящий от простых электростатических сил, а другой, не зависящий от них, т. е.

$$\Delta F = \Delta F_{\text{электростат}} + \Delta F_{\text{неэлектростат.}} \quad (1)$$

Доля электростатического члена зависит от работы, необходимой для разделения ионов. Поэтому в случае двух ионов с точечными зарядами Z^+ и Z^- в среде с внутренней диэлектрической постоянной D ,

где D может быть величиной переменной,

$$\Delta F_{\text{электростат}} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{D} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2}. \quad (2)$$

Такой подход в большинстве случаев носит качественный характер отчасти потому, что ионы в действительности не являются точечными зарядами, а отчасти вследствие трудности количественной оценки величины D . Однако на стр. 255 и сл. рассматривается метод количественной оценки свободной энергии для специального случая гидролиза гидратированных ионов металла. Качественно смысл уравнения (2) часто выражается через ионные потенциалы φ , определяемые как $\frac{Z}{r}$, где Z — заряд иона, а r — радиус иона в ангстремах, и представляющие полезную основу для сравнения склонности ионов к комплексообразованию [1].

Относительная роль второго члена (неэлектростатического) в стабильности какого-либо иона зависит, в первую очередь, от ионных радиусов, ионных зарядов, деформируемости (поляризуемости) и электронной структуры составляющих ионов. Вообще, ковалентный (неэлектростатический) характер связей в кристалле или в комплексном ионе возрастает, если 1) заряд иона большой, 2) катион мал и 3) анион велик (правила Фаянса). Нужно также учитывать влияние электронной структуры, так как заметные отклонения в поведении возникают в связи с подпадающим предсказанию изменением распределения заряда. В частности, многие из этих отклонений наблюдаются в поведении ионов переходных рядов элементов, где имеет место исключительная тенденция к координированию нейтральных молекул или анионов. Как было отмечено Паулингом [2], объяснение такого поведения приводит к гипотезе, что атомы переходных групп не ограничены возможностью образования одной ковалентной связи, но могут образовать несколько связей с акцепторными группами за счет электронов и орбит внутренней оболочки d . Однако в переходном ряду редких земель электроны внутренней оболочки не участвуют в образовании химической связи, в результате чего свойства ионов редких земель точнее определяются их зарядом и формой.

Доказательства, касающиеся возможной электронной структуры в переходном ряду элементов, членом которого является плутоний, рассмотрены в гл. 17 и 18, и здесь на них нет смысла подробно останавливаться. Однако некоторые выводы из этого построения имеют близкое отношение к вопросам, обсуждаемым в этой главе, и поэтому они должны быть кратко сформулированы.

1. Ионы элементов этого ряда в водных растворах, если они соответствуют высшей возможной степени окисления этого элемента, могут иметь электроны в подгруппе $5f$.

2. Подгруппа $5f$ менее устойчива, чем подгруппа $4f$, в особенности для первых членов ряда, включая уран, нептуний и плутоний.

3. Разность энергий между подгруппами $5f$ и $6d$ может быть малой для первых членов ряда — урана, нептуния и плутония; поэтому электронная конфигурация может меняться в результате изменения валентности или образования комплексного иона.

4. Электроны оболочек $6d$, $7s$ и $7p$ могут участвовать в образовании связи. Вопрос о том, в какой мере оболочки f экранированы и не могут участвовать в связях, еще до сих пор не решен.

На основе всего изложенного выше предсказать точно поведение ионов этого ряда труднее, чем предсказать поведение ионов ряда $4f$. В некоторых случаях свойства могут быть промежуточными между свой-

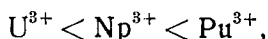
ствами переходных рядов *d* и *f*. Кроме того, поскольку предполагается, что устойчивость *f*-оболочки возрастает для более далеких членов ряда, неправильность в поведении может возникнуть среди первых членов ряда вследствие большей склонности к образованию ковалентных связей у *d*-электронов. Можно отметить, что в твердых телах соединения, соответствующие степеням окисления 3+ и 4+ элементов этого ряда, являются преимущественно ионными (см. гл. 18) и лишь в некоторых случаях, а именно в соединениях, соответствующих валентным состояниям 6+ (типа уранил, плутонил), наблюдаются ковалентные связи. Но даже и в этих случаях связи с иными ионами, помимо ковалентно связанного кислорода, повидимому, должны быть ионными. Можно было бы ожидать, что ионный характер кристаллических соединений должен отражаться на поведении ионов в растворах.

ГИДРАТИРОВАННЫЕ ИОНЫ ПЛУТОНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

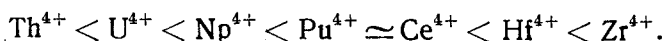
3+, 4+, 5+ и 6+

Первой задачей при исследовании гидратных комплексов должно быть определение условий кислотности, при которых они существуют в присутствии анионов, не образующих комплексы.

Качественные предсказания о гидролитическом поведении гидратированных ионов могут быть сделаны на основе обсуждения, проведенного выше (стр. 254). Например, если тип связи один и тот же во всех случаях, относительная тенденция к замещению иона водорода в молекуле воды, т. е. кислотность иона, должна возрастать в таком порядке:



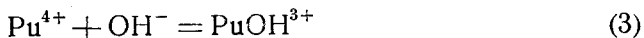
т. е. в порядке уменьшения ионных радиусов, и следовательно, в порядке возрастания электростатической связи с электронами кислорода в молекуле воды (рассмотрение кислотно-основных свойств ионов, основанных на относительном сродстве к электронам, уже появилось в литературе [3—7]). Согласно этому, Pu(III) должен иметь константу кислотности, промежуточную между кислотными константами для редкоземельных ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} . В случае четырехвалентных положительных ионов тенденция к гидролизу должна возрастать в таком порядке:



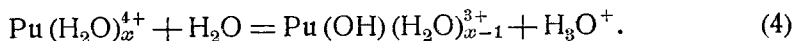
Развивая это построение, можно ожидать, что ионы HO_2^{2+} положительного шестивалентного состояния должны иметь константы гидролиза того же порядка величины, поскольку предполагается, что высшие электроны у ионов Np(VI) и Pu(VI) переходят в оболочку 5*f*, оставляя почти неизменной внешнюю электронную структуру и радиусы ионов (см. гл. 18). Эти качественные рассуждения более подробно развиты ниже.

Теоретический расчет констант гидролиза. Интересный и имеющий перспективу количественный метод расчета констант гидролиза предложен Каспером [8]. Он является развитием метода, разработанного Косяковым и Харкером [9] для оценки силы оксикислот, и основан на оценке электростатической свободной энергии [см. уравнения (1) и (2)], введенной в процесс гидролиза, из рассмотрения структуры гидратированного иона и структуры воды, предложенной Берналом и Фаулером [10]. Коротко, процесс гидролиза рассматривается как перенос протона от одной молекулы воды из гидратированного иона к близле-

жащей молекуле воды с последующим обменом между соседним молекулами воды, т. е. вместо обычного уравнения процесса гидролиза



можно написать аналогичную реакцию



Оценка изменения энергии, связанной с этим процессом, дает почти всю свободную энергию. Косяков и Харкер [9] рассмотрели различные составные части, на которые можно расчленить процесс ионизации, и их трактовка применима также к процессу гидролиза гидратированного иона металла (см. также [11]). Основным является уравнение, полученное интегрированием уравнения (2):

$$\Delta F = \sum_j W_j + RT \ln \frac{n_0}{n_h} + C, \quad (5)$$

где

$$\sum_j W_j = \int_{r_1}^{r_2} \frac{NZ_i Z_j e^2}{Dr^2} dr,$$

а n_0 — число эквивалентов кислорода, использованных для связи с протоном в остатке гидратированного иона;

n_h — число эквивалентов водорода в гидратированном ионе;

N — число Авогадро, $6,0227 \cdot 10^{23}$ молекул;

e — заряд электрона, $4,8025 \cdot 10^{-10}$ CGSE;

D — внутренняя диэлектрическая постоянная [11, 12];

Z_i и Z_j — заряды ионов;

$RT \ln n_0/n_h = -1,5$ ккал для координационного числа 6 и $-1,6$ ккал для координационного числа 8;

C — постоянная, $-20,95$ ккал.

Постоянная C введена из предположения, что энергия, не входящая в первичный перенос протона от гидратированного иона к молекуле воды, постоянна и не зависит от природы иона. Оценка этой постоянной производится по разности между наблюдаемой константой кислотности такого иона, как $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, который рассматривается как чисто ионный гидрат, и электростатической работой, вычисленной по уравнению (4).

Для численного определения константы кислотности K_h иона с координационным числом 8 уравнение (5) принимает вид

$$\Delta F (\text{ккал}) = 1,106 \cdot 10^2 (Z_i Z_j) \left[\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) - \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \right] - 1,6 - 20,95, \quad (6)$$

где r_1 — расстояние О—Н (0,95 А);

r_2 — расстояние О—Н...О (1,85 А);

P_1 — расстояние М—Н до переноса водорода;

P_2 — расстояние М—Н после переноса водорода.

Вследствие применения различных значений для N и e величины констант гидролиза, вычисленные по уравнению (6), слегка отличаются от величин, полученных из первоначального уравнения Каспера.

Вычисленные значения константы гидролиза для большого числа трехзарядных положительных ионов представлены в табл. 48, а для некоторых четырехзарядных положительных ионов — в табл. 49. Кроме

того, эти данные совместно с данными, полученными Каспером, отложены на графике рис. 25, чтобы показать согласие между экспериментальными и расчетными значениями констант гидролиза наиболее характерных ионов. За исключением значений, отмеченных сносками в табл. 48,

Таблица 48

Расчетные и экспериментальные значения для первых констант гидролиза различных трехзарядных ионов

Ион	Радиус, Å	Ионный потенциал φ	Экспериментальное значение $(pK_a)'_h$	Расчетное значение $(pK_a)_h$	Отношение констант произведения растворимости
La ³⁺	1,06	2,83	10,0	9,2	1235
U ³⁺	1,06	2,83	> 4	9,2	—
Np ³⁺	1,05	2,86	—	9,2	—
Ce ³⁺	1,04	2,88	9,6	9,1	185
Pu ³⁺	1,03	2,91	7,0	9,0	0,62
Pr ³⁺	1,02	2,94	9,7	8,9	333
Nd ³⁺	1,01	2,97	9,6	8,8	23,5
Sm ³⁺	0,99	3,03	9,2	8,5	8,4
Gd ³⁺	0,95	3,16	9,4	8,0	2,6
Y ³⁺	0,93	3,22	9,0	7,8	1,0
Dy ³⁺	0,91	3,30	8,8	7,5	—
Er ³⁺	0,89 ^a	3,37	8,6	7,3	0,16
Sc ³⁺	0,81 ^b	3,70	5,1	6,4	—
Fe ³⁺	0,60 ^b	5,00	2,5	3,1	—

^a Радиус по Меллеру и Кремерсу [13], исправленный для приведения в согласие с данными Захариазена [14].

^b Радиус по Паулингу [15].

Таблица 49

Расчетные и экспериментальные значения для первых констант гидролиза различных четырехзарядных ионов

Ион	Радиус, Å	Ионный потенциал φ	Экспериментальное значение $(pK)_h$	Расчетное значение $(pK)'_h$
Th ⁴⁺	1,019	3,92	3,6	3,7
U ⁴⁺	0,963	4,15	1,49	3,0
Np ⁴⁺	0,947	4,22	—	2,9
Ce ⁴⁺	0,94	4,25	—	2,3
Pu ⁴⁺	0,933	4,29	1,61	2,2
Hf ⁴⁺	0,82	4,88	—	0,7
Zr ⁴⁺	0,80	5,00	~ 0,3	0,6

использованные для расчета радиусы трехзарядных ионов взяты у Захариазена [14]. Ионные радиусы четырехзарядных ионов вычислены по расстояниям O—M, полученным Захариазеном [16] для двуокисей и при предположении, что радиус кислорода равен 1,40 Å.

Нужно особо отметить, что согласия между расчетными и экспериментальными значениями констант гидролиза можно ожидать лишь в тех случаях, когда в гидрате металлического иона связи являются по своей природе ионными. Наоборот, большое расхождение между расчетным и экспериментальным значением указывает на наличие ковалентных связей [8].

Гидролиз гидратированных ионов плутония (III). По кривым титрования хлоридных и перхлоратных растворов Pu(III) щелочами Краус и

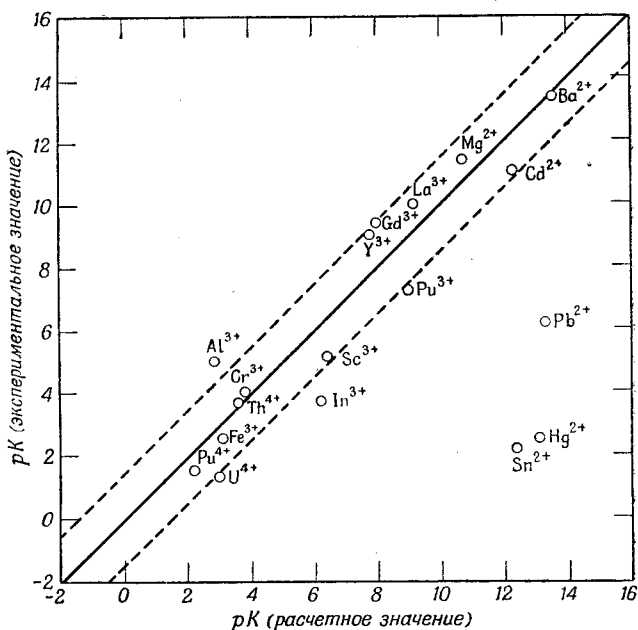
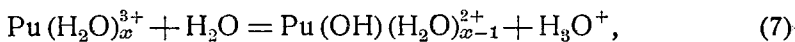


Рис. 25. Расчетные и экспериментальные константы гидролиза для типичных ионов.

Дэм [17] вычислили константу отщепления первого протона от его гидратированного иона (табл. 50).

Эти константы гидролиза



так же как и константы комплексообразования, приведенные в этой главе, выражены через концентрации, потому что нет достаточных данных, по которым можно было бы произвести оценку коэффициентов активности.

Мало достоверных данных, по которым можно было бы для сравнения вычислить константы гидролиза других трехзарядных положительных ионов. В четвертой графе табл. 48 приведены значения констант гидролиза трехзарядного иона скандия и ряда трехзарядных ионов редких земель, вычисленные по материалам, собранным в обзоре Меллера и Кремерса [13]. Указанные константы являются в значительной мере неточными и могут служить лишь для сравнения. В четвертую графу включена также константа гидролиза для Fe(III) [18]. Считают, что гидратированный ион Fe³⁺ по своей природе преимущественно ионный подобно гидратированным ионам редких земель [19] и поэтому при-

годен для иллюстрации влияния ионного радиуса на константу гидролиза. Предел для константы гидролиза $U(III)$ может быть установлен по значению pH раствора UCl_3 [20]. Однако действительное значение pK , несомненно, должно быть гораздо выше из-за заметной неустойчивости U^{3+} с учетом, что окисление приведет к образованию ионов водорода.

В пятой графе табл. 48 приведены значения констант гидролиза, вычисленные по описанному выше методу. В третьей графе приведены ионные потенциалы φ для иллюстрации изменения этой величины с pK . Для сравнения кислотности трехзарядных положительных ионов приведены также отношения произведений растворимостей

Таблица 50
Первая константа гидролиза плутония (III) в разбавленных растворах HCl и $HClO_4$

Кислота	Ионная сила, μ	Плутоний, $мол/л$	K_h	pK_h
$HClO_4$.	0,069	$1,69 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^8$	7,22
HCl . .	0,024	$1,82 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^8$	7,37

$$K_s = [M^{3+}][OH^-]^3 \quad (8)$$

к произведению растворимости Y^{3+} , взятым за основу для сравнения (см. шестую графу табл. 48). Эти произведения растворимости вычислены по кривым титрования при заданном мольном отношении основания к иону металла и не представляют равновесных значений [21]. Произведение растворимости $Pu(III)$ вычислено по кривой титрования Крауса и Дэма [17].

Анализ данных табл. 51 приводит к заключению, что $Pu(III)$ по своему гидролитическому поведению аналогичен редким землям. Отклонение экспериментальных значений констант гидролиза от расчетных, как это было

указано выше, находится в пределах ошибок, свойственных этому методу расчета ($\pm 1,5 pK$), и его нельзя рассматривать как свидетельство наличия заметного ковалентного характера связи металл — кислород в гидратном комплексе; кроме того, возможно, что ион $Pu(III)$ обладает меньшей кислот-

Таблица 51

Первая константа гидролиза $Pu(H_2O)_x^{4+}$

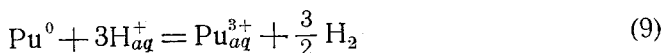
Ионная сила, μ	K'_h	Среда	Литература
1,1	0,05	ClO_4^- , NO_3^-	22
1,0	0,031	ClO_4^-	23
0,5	0,025	ClO_4^-	24

ностью, чем это следует из приведенных данных. Желательным является проведение дополнительных исследований $Pu(III)$ и редких земель, так как вообще все данные по гидролизу не отличаются большой точностью.

Координационное число гидратированного иона $Pu(III)$. Иону Pu^{3+} в гидратном комплексе приписывается координационное число 8 на основе «правила плотнейшей упаковки», согласно которому один катион может быть окружен таким количеством анионов, какое может разместиться симметрично вокруг него без нарушения контакта между катионом и анионами [25]. Отношение радиуса иона Pu^{3+} к радиусу H_2O равно 0,736 (для молекулы воды принимают радиус, равный приблизительно радиусу кислорода 1,40 Å) [10], что выходит за пределы значений от

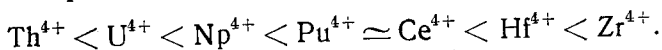
0,414 до 0,722, соответствующих координационному числу 6, и находится в области отношений радиусов, которая соответствует координационному числу 8. Однако это не означает, что формула гидратированного иона Pu^{3+} должна быть обязательно $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, так как имеются многочисленные доказательства, что ионы больших зарядов координируют (снаружи первого слоя) дополнительные молекулы воды [26].

Свободная энергия и теплота образования водного иона плутония (III). Брюэр и другие [27] для реакции

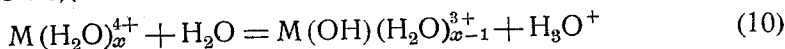


вычислили $\Delta \bar{H}_{298} = -141,4$ ккал, $\Delta \bar{F}_{298} = -142,7$ ккал и $\Delta \bar{S}_{298} = +3$ э. е. Эти расчеты основаны на точном измерении теплоты растворения Pu^0 в соляной кислоте и теплоты растворения PuCl_3 в соляной кислоте [28, 29], на оценке энтропии металлического плутония (13 э. е.) и на оценке энтропии Pu^{3+} (-30 э. е.). Несколько иное значение для энтропии Pu^{3+} ($\bar{S}_{\text{Pu}^{3+}} = -31,1$ э. е.) было получено Эвансом [30]. В обоих вычислениях исходили из значения энтропии Gd^{3+} ($-32,5$ э. е.), но учитывая неопределенность в величине поправки на магнитный эффект, которую нужно вносить в энтропию Pu^{3+} , эти различия можно считать несущественными [31]. В действительности, эти цифры должны быть несколько пересмотрены, так как недавно величина энтропии, принятая для Gd^{3+} , была изменена. В зависимости от того, принять ли для энтропии Gd^{3+} значение -42 э. е. (сообщено Латимером) или -47 э. е. [32], ΔS и ΔF для реакции (9) будут соответственно равны $-6,5$ э. е. и $-139,5$ ккал или $-11,5$ э. е. и -138 ккал.

Природа иона плутония (IV) в кислом растворе. На основе рассмотрения одного распределения заряда уже ранее было отмечено, что склонность к гидролизу четырехзарядных положительных ионов возрастает в следующем порядке:

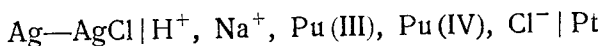


Теоретические подсчеты показывают, что константы реакции



должны меняться примерно от $2 \cdot 10^{-4}$ для Th^{4+} до $2,5 \cdot 10^{-1}$ для Zr^{4+} [8]. Поэтому гидратированные ионы должны быть устойчивы в растворах разбавленных кислот. Для первой константы гидролиза гидратированного иона $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ было экспериментально получено значение $2,5 \cdot 10^{-4}$ [8]. Эта величина находится в приемлемом согласии с величиной, вычисленной по появившимся в литературе значениям pH [13]. Отсутствуют экспериментальные данные, по которым можно было бы вычислить константы кислотности Zr^{4+} и Hf^{4+} , хотя нужно отметить, что, согласно Коннику и Мак-Ви [33], количество групп OH^- в 2 M HClO_4 , связанных с $\text{Zr}(\text{IV})$, принимается в пределах 0—1.

На основании измерений э. д. с. элемента без жидкостного соединения



при 1 M концентрации ионов хлора и переменной кислотности [22] было сделано заключение, что $\text{Pu}(\text{IV})$ не подвергается заметному гидролизу при концентрациях водородного иона выше 0,3 M. Установлено, что изменение концентрации хлорной кислоты в пределах 1—6 M не оказывает

заметного влияния на спектр Pu(IV) , лишь при $9,4 \text{ M}$ HClO_4 наблюдается небольшое изменение (рис. 26). Кроме того, было отмечено, что

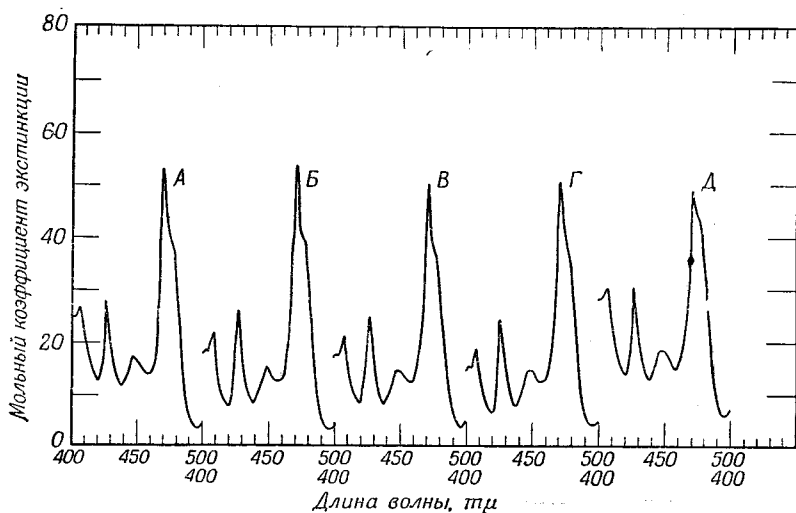


Рис. 26. Влияние увеличения концентрации HClO_4 на спектр поглощения Pu(IV) .

А — 1 M HClO_4 ; Б — 2 M HClO_4 ; В — 4 M HClO_4 ; Г — 6 M HClO_4 ; Д — $9,4 \text{ M}$ HClO_4 .

спектр Pu(IV) в растворах соляной кислоты приближается к его спектру в хлорной кислоте при концентрации соляной кислоты ниже 4 M (рис. 27), что указывает на наличие одних и тех же ионов в обоих

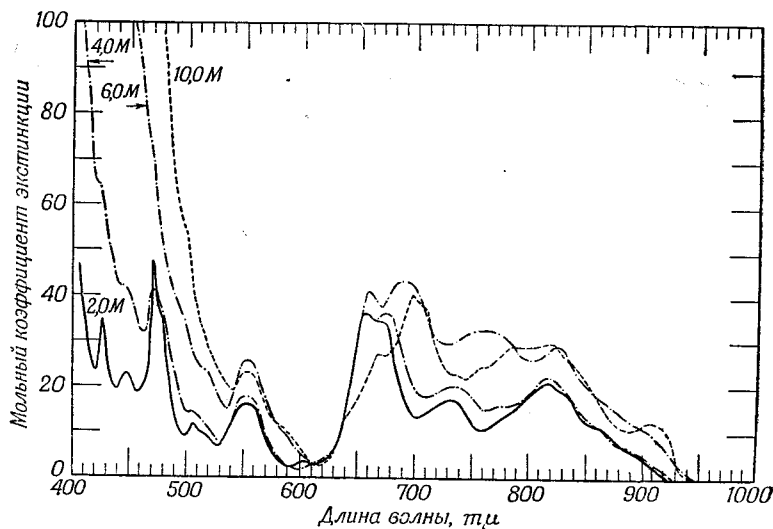
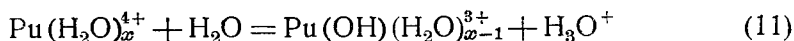


Рис. 27. Спектр поглощения Pu(IV) в HCl .

растворах. В связи с величинами потенциалов и слабой склонностью к комплексообразованию у перхлоратных ионов можно было сделать вывод [22], что в хлорной и разбавленной соляной кислотах ионы находятся в виде гидратированных ионов Pu(IV) , $\text{Pu(H}_2\text{O)}_x^{4+}$. Константа гидролиза

для реакции



была оценена Краусом и Хиндменом [22] на основании спектрофотометрических исследований для разбавленных растворов соляной кислоты. Эти исследователи установили, что уменьшение концентрации соляной кислоты ниже 0,3 М вызывает изменение спектра Pu(IV): пик иона $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 470 мμ в спектре поглощения уменьшается по интенсивности поглощения. Экстраполяцией к начальному моменту * можно отличить это изменение спектра от других изменений, которые наступают медленно (полимеризация и диспропорционирование).

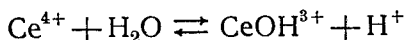
На основе предположения о том, что мгновенные изменения спектра соответствуют образованию основного иона, вычислены константы реакции [11] для различных концентраций кислоты (см. табл. 51). Более точную оценку недавно сделали Краус и Нельсон [24] по спектральным данным и Рабидо и Лемонс [23] по измерениям э. д. с. Эти данные также включены в табл. 51.

Несколько противоречивы сведения о поведении иона Ce(IV), который, как ожидают, по гидролитическим особенностям близок к Pu(IV). Нойес и Гарнер [34] исследовали потенциал пары Ce(III) — Ce(IV) в растворах азотной кислоты и пришли к заключению, что нет никаких доказательств наличия гидролиза иона Ce(IV) при кислотности выше 0,5 М. На основе более тщательного исследования этой пары в растворах перхлорат — хлорная кислота Шеррил, Кинг и Спунер [35] пришли к заключению, что даже в 2,4 М хлорной кислоте ион Ce(IV) полностью гидролизован до ионов $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ и $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. Вычисление энтропии по теплоте растворения и окисления подтверждает вывод, что Pu(IV) существует в виде гидратированного иона в 0,5 HClO_4 , в то время как ион Ce(IV) при этой кислотности [30], по крайней мере частично, гидролизован. Было найдено

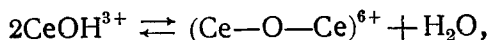
$$\bar{S}_{\text{Ce(IV)}} - \bar{S}_{\text{Ce}^{3+}} = -15 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}, \quad (12)$$

$$\bar{S}_{\text{Pu(IV)}} - \bar{S}_{\text{Pu}^{3+}} = -48 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}. \quad (13)$$

Однако последние измерения рН и спектрофотометрические наблюдения, проведенные Краусом [36], показали, что в пределах от 0,1—0,01 М H^+ ионы Ce(IV) гидролизуются, что сильно напоминает поведение ионов Pu(IV). По данным Крауса, между Pu(IV) и Ce(IV) имеется полная аналогия, за исключением того, что Pu(IV) гидролизует ступенчато до $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, в то время как $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ теряет два протона сразу. Краус высказал мысль, что одной из причин очевидной противоречивости данных может служить полимеризация, происходящая в растворах Ce(IV) и в растворах Pu(IV), поэтому необходимо приложить много стараний, чтобы обеспечить проведение опыта с чистым раствором. В особенности это, конечно, относится к растворам в хлорной кислоте. Хардвик и Робертсон [37] связывали спектральные изменения в перхлоратной среде с реакциями



и



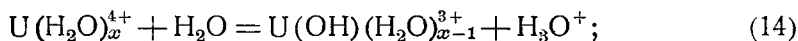
* Подобный метод был применен Лембом и Джеку [18], которые отдельно определяли быстрый обратимый гидролиз растворов железа и медленный гидролиз (полимеризацию) экстраполяцией величин рН к начальному моменту.

для которых они дали следующие термодинамические величины при 25° и $\mu = 2,00$:

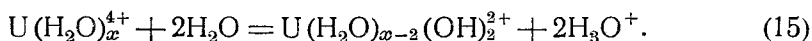
	Гидролиз	Димеризация
$\Delta \bar{F}$	— 3,1	— 1,7
$\Delta \bar{H}$	15,5	— 16
$\Delta \bar{S}$	55,4	— 48,3

Если принять значение $\bar{S}_{\text{Pu}^{3+}} = -30$ э. е., уравнение (13) приводит к значению $\bar{S}_{\text{Pu}^{4+}} = -78$ э. е. (при $\bar{S}_{\text{Pu}^{3+}} = -39$, $\bar{S}_{\text{Pu}^{4+}} = -87$ э. е.).

Отсутствуют экспериментальные данные по гидролизу одного из двух четырехзарядных ионов между Th(IV) и Pu(IV), именно иона Np(IV). Старые данные, касающиеся другого промежуточного иона U(IV), до некоторой степени схематичны и противоречивы. Никольс [38] исследовал концентрацию ионов водорода в различных растворах UCl_4 . Из его данных о величине рН для 0,07 М раствора UCl_4 можно было вычислить константу для реакции:



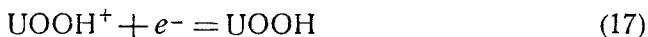
константа оказалась равной 0,05. Степень гидролиза U(IV) в 0,1 М растворе HClO_4 , вычисленная по величине магнитной проницаемости, находится в согласии с этим значением константы гидролиза [39]. Лауренс считал, что его данные лучше всего объясняются реакцией



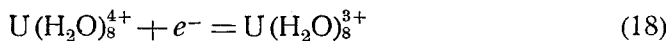
Однако одинаково удовлетворительное совпадение с кривой магнитной проницаемости при различных концентрациях кислоты [40] получается, если для уравнения (14) принять константу равновесия $7 \cdot 10^{-2}$. Исследовалась возможность объяснения магнитных изменений образованием кислородсодержащих ионов [41]. Гаррис и Кольтгоф [42] установили, что потенциал пары U(III) — U(IV) в 0,1—1,0 М хлорной кислоте не зависит от концентрации кислоты. Они предложили для полярографического восстановления U(IV) механизм



или



и предположили, что затем происходят реакции образования из UO^+ или UOON трехзарядных положительных ионов урана. Однако их результаты в равной мере согласуются с реакцией



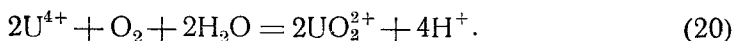
в особенности потому, что при низких концентрациях водородных ионов обнаруживается зависимость потенциала от концентрации водородных ионов [43]. Одна из трудностей точного толкования данных по магнитной проницаемости и измерениям потенциала связана с тем, что экспериментаторы не поддерживали ионную силу постоянной и тем ввели неопределенные поправки для активности.

Термохимические вычисления показывают, что ионы U^{4+} либо частично гидролизуются в 1 М HCl до UOH^{3+} , либо образуют комплексы UCl^{3+} [44]. Разность энтропий

$$\bar{S}_{\text{U(IV)}} - \bar{S}_{\text{U}^{3+}} = -28 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} \quad (19)$$

дает для энтропии $U(IV)$ значение, промежуточное между величиной энтропии для ионов U^{4+} и величиной энтропии для частично гидролизovaných ионов [44]. Из-за неопределенностей в потенциалах урана, на которых были основаны расчеты, эти данные могут лишь подтвердить общий вывод, что ионы $U(IV)$ заметно не гидролизваны в кислом растворе.

Спектральное исследование растворов $U(IV)$ в соляной и хлорной кислотах при кислотности 1—10 М не указывает на наличие каких-либо изменений, которые могли бы быть связаны с гидролизом ионов $U(IV)$ [45, 46]. Исследования окисления в растворах $U(IV)$ при концентрации соляной кислоты в пределах 0,04—0,21 М показывают, что освобождение H^+ соответствовало бы реакции [47, 48]

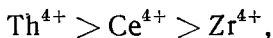


Сообщалось [49], что должен быстро устанавливаться обмен между $U(IV)$ и $U(VI)$. Следовало ожидать, что обмен облегчился бы, если бы $U(IV)$ и $U(VI)$ находились в растворе в виде кислородсодержащих ионов. Однако данные Кинга противоречат этим наблюдениям. Применяя два различных аналитических метода, он показал, что обмен между $U(IV)$ и $U(VI)$ происходит очень медленно [50]. Недавно было установлено, что скорость обмена между $U(IV)$ и $U(VI)$ обратно пропорциональна четвертой степени концентрации водородных ионов при большой кислотности и обратно пропорциональна второй степени для малых кислотностей. Соответствие между зависимостью обмена от концентрации водородных ионов и первой константой гидролиза U^{4+} истолковывалось [51] как признак участия UOH^{3+} в механизме обмена.

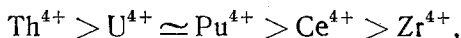
Наиболее убедительное доказательство существования U^{4+} в кислых растворах было получено Бетсом и Лейфом [52]. Применяя метод экстрагирования Конника и Мак-Ви [33], они показали, что в растворах хлорной кислоты при кислотностях в пределах 0,358—2,00 М ионы существуют в форме $U(H_2O)_x^{4+}$. Краус и Нельсон [24] оценили константу гидролиза $U(H_2O)_x^{4+}$ в хлоридных и перхлоратных растворах спектрофотометрическими методами и измерением количества кислоты, освобожденной при растворении безводного UCl_4 . Экстраполируя к нулевому значению ионной силы, они получили значение константы $K_h^0 = 0,21 \pm 0,02$. При ионной силе 0,5 $K_h = 0,032$, что очень близко совпадает со значением, найденным для $Pu(IV)$.

В табл. 49 приведены расчетные значения констант гидролиза четырехзарядных положительных ионов и их ионные потенциалы. Рассмотрение этих величин показывает, что они согласуются с гипотезой об образовании гидратированных ионов.

Весьма скудны достоверные данные по сравнительной оценке основных свойств, получаемые при изучении процесса осаждения. Бриттон [53] классифицировал по основным свойствам ионы U^{4+} в следующем порядке:



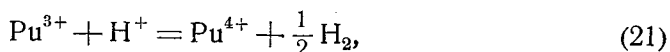
по значениям рН, соответствующим началу осаждения при добавлении щелочи. Эта классификация была продолжена Болдуином [54] и Хейном, Райтом и Войтом [55], которые установили ряд



что приближенно находится в согласии с порядком, который можно было ожидать на основе приведенных выше рассуждений.

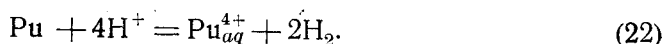
Координационное число для плутония (IV). Кристаллизация PuO_2 в кубической системе указывает на то, что гидратированным ионам Pu^{4+} может быть приписано координационное число 8 [56]. По правилу плотнейшей упаковки получается, что координационное число должно быть 6.

Теплота и свободная энергия образования водных ионов плутония (IV). Была определена [30] теплота реакции

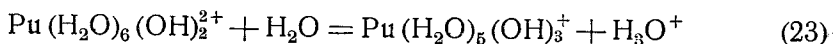


оказавшаяся равной:

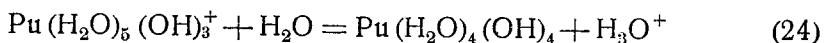
$\Delta \bar{H} = 12,15$ ккал [30]. Измерения э. д. с. дали значения $\Delta \bar{H} = 13,5$ ккал, $\Delta \bar{F} = 22,65$ ккал и $\Delta \bar{S} = -31$ э. е. [57]. Основываясь на этих измерениях и значениях $\Delta \bar{F} = -139,9$ ккал и $\Delta \bar{S} = -5,1$ э. е. для реакции (9), можно получить значения $\Delta \bar{H} = -127,9$ ккал, $\Delta \bar{F} = -117,3$ ккал и $\Delta \bar{S} = -35,1$ э. е. для реакции



Ионы плутония (IV), образующиеся в разбавленных кислотах. Для того чтобы лучше разобраться в гидролитическом поведении Pu(IV) , производились измерения растворимости [56, 58, 59] гидроокиси плутония в растворах сернокислого натрия при различной кислотности. По измерениям в 0,01 M растворах Na_2SO_4 Краус нашел выражение для констант реакций



и



и вычислил их значения, равные соответственно $K'_3 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ и $K'_4 = 7,2 \cdot 10^{-6}$. Однако эта трактовка его данных подвергается сомнению из-за осложнений, возникающих вследствие образования основных солей и, возможно, комплексов с сульфатными ионами, и вероятности образования «полимеров» во многих растворах.

Образование полимеров плутония (IV). Было замечено [60, 61], что при нагревании растворов Pu(IV) в разбавленной соляной или азотной кислотах или иногда при растворении гидроокиси Pu(IV) образуется ярко-зеленая окраска. Спектры поглощения этих растворов заметно отличаются от спектров растворов, содержащих обычные ионы плутония. Характеристические максимумы наблюдаются [60] при 510, 579, 618, 736 и 817 $\text{m}\mu$ (рис. 28). Коллоидальный характер этого вещества был доказан рядом экспериментов. Осаждение плутония из этих растворов может быть достигнуто добавлением к раствору таких реактивов, как щавелевая кислота, иодат калия или фосфорная кислота, в количествах, значительно меньших, чем это требуется по стехиометрическим соотношениям [60, 62, 63]. Такое поведение указывает на большую степень полимеризации с небольшим числом остаточных зарядов. Скорость диализа полимеров через мембраны значительно меньше, чем для раствора ионов Pu(IV) [64, 65]. Коллоидные частицы в растворе различны по размерам [64—68]. Нагрев полимеризованного раствора вызывает заметное увеличение размеров частиц [68]. Указывалось также, что имеет место увеличение размеров частиц с увеличением кислотности, что приводит полимер к порогу осаждения, которое происходит в кислых растворах [63, 69]. Получены также доказательства увеличения размеров частиц как с ростом pH, так и при увеличении кислотности [70]. Карнилья [68]

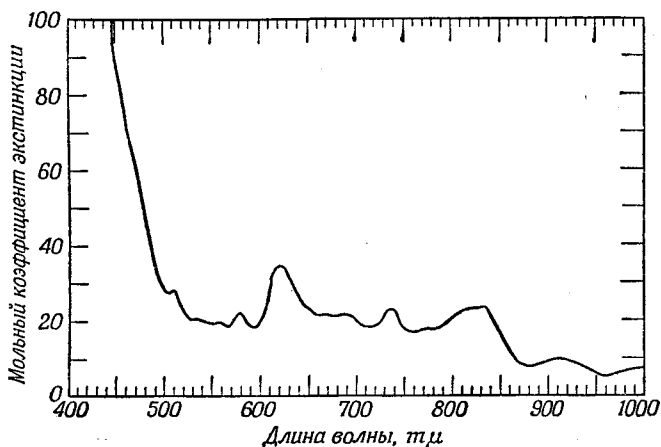
тщательно исследовал адсорбцию коллоидного Pu(IV) стеклом и сделал следующие выводы:

1. Pu(IV) дает положительно заряженные коллоиды (см. также [60]), электростатически адсорбирующиеся на таких веществах, как бумага, хлопок, песок и стекло, которые, как предполагают, приобретают отрицательный поверхностный заряд при погружении в воду.

2. Способность к адсорбции зависит от размеров частиц; большие частицы адсорбируются в меньшей степени.

3. Поскольку рост частиц происходит под действием поверхности стекла (повидимому, в связи с нейтрализацией положительных зарядов коллоидных частиц), полной адсорбции никогда не наблюдается.

4. Насыщение поверхности стекла наступает при адсорбции приблизительно 1 $\mu\text{кг}$ плутония на 1 см^2 поверхности. Отношение числа зарядов к числу атомов плутония по произведенной оценке [60] примерно равно 0,1.



Р и с. 28. Спектр поглощения полимеров Pu(IV) .

Полимерный осадок из хлоридного раствора может быть полностью «отмыт» от анионов; следовательно, в формулу входит OH^- в качестве «единственно возможного иона при этих условиях» [71]. Высказывались мысли [72], что полимеризованный плутоний аналогичен таким растворам, как «метаокись церия» $\text{Ce}_{24}\text{O}_{15}(\text{OH})_{60}(\text{OH})$. Явление диспергирования «гидроокиси» до частиц коллоидальных размеров широко наблюдается среди четырехзарядных положительных ионов, например Th(IV) , U(IV) , Ce(IV) и т. д. Полимеры легко образуются при комнатной температуре в растворах с кислотностью меньше 0,1 М [60]. Вернер оценил размеры частиц в агрегатах, проводя разного рода опыты по ультрацентрифугированию [62, 73, 74]. Для частиц, образованных при рН, равном 1,66, грубая оценка молекулярного веса дает значение 20 000 000, что соответствует радиусу сферической частицы приблизительно 140 Å. Вернер также сообщил о наличии определенных доказательств уменьшения средних размеров частиц с увеличением кислотной силы полимерного раствора. На основе экспериментов по диффузии сообщалось о частицах с атомным весом ниже 420 000, что соответствует сферическим частицам с радиусом 23 Å [75].

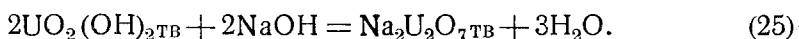
Окси-ионы для степеней окисления 5+ и 6+. Один из наиболее интересных вопросов в химии урана, нептуния и плутония, это вид ионов

для этих элементов в растворе при степенях окисления $5+$ и $6+$. Существование ионов UO_2^{2+} , NpO_2^{3+} и PuO_2^{3+} в твердом состоянии подтверждается возможностью выделения изоморфных соединений $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и устойчивостью радикала UO_2^{2+} в многочисленных кристаллических соединениях U(VI). Рентгенографическое исследование показывает, что группа UO_2^{2+} является линейным радикалом, в котором связь между металлом и кислородом, по крайней мере частично, носит ковалентный характер [76, 77]. Хотя на основе более старых исследований спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров было сделано заключение, что радикал UO_2 как в твердых телах, так и в растворах может быть лучше представлен изогнутой моделью, чем линейной [78—80], проверка этих данных в свете последних работ по флюоресценции и спектрам поглощения привела к выводу, что линейная модель является правильной [81—83]. Крендол [84] указал, что комплексообразование, помимо смещения вибрационных частот, может в растворе изменить линейную конфигурацию на изогнутую или стать главным фактором в нарушении правила отбора для газовых ионов. Саттон [85] на основании изучения спектров комбинационного рассеяния поддержал эту точку зрения. Крист [81] указал, что слабое поглощение и большая продолжительность жизни флюоресцентного состояния иона уранила может быть отнесена за счет перехода одного из четырех валентных электронов, связанных с атомом урана, с внешней орбиты на внутреннюю орбиту $5f$. Линейность радикала должна указывать на связь типа sp : повидимому, в ней участвуют оболочки $7s$ и $7p$. Это предположение плохо согласуется с другими наблюдениями над ионами типа XO_2^{2+} . В первую очередь, рентгенографические измерения показывают, что размеры ионов UO_2^{2+} , NpO_2^{3+} и PuO_2^{3+} приблизительно одинаковы. Это объясняется гипотезой, что избыточные электроны у Np(VI) и Pu(VI) находятся в оболочке $5f$ [86] (см. также тл. 18). Если принять, что характер связи в радикалах одинаковый, следствием такой близости размеров ионов должно быть примерно одинаковое поведение, поскольку речь идет об общих химических свойствах. Это не совсем справедливо, как видно из данных, приводимых ниже (см. стр. 270). В действительности химическое поведение этих ионов показывает, что относительная химическая устойчивость XO_2^{2+} уменьшается от UO_2^{2+} к PuO_2^{3+} . Это должно быть в согласии с общим химическим поведением этого семейства и, повидимому, связано с увеличением устойчивости оболочки $5f$ с ростом порядкового номера. В результате уменьшения устойчивости внешних уровней оболочки $7s$, $7p$ или $6d$ и увеличения устойчивости оболочки $5f$ с увеличением порядкового номера должна уменьшаться устойчивость ионов XO_2^{2+} и должен эффективно увеличиваться формальный заряд атома металла путем ослабления ковалентного характера связи между атомом металла и кислородом.

Можно считать твердо установленным существование в растворе иона, соответствующего радикалу уранила. Помимо рассмотренных выше данных по инфракрасным спектрам и спектрам комбинационного рассеяния, исследования точек замерзания растворов хлорида и нитрата уранила показывают, что эти растворы являются тройными электролитами [87]. Измерения давления пара растворов нитрата уранила изопиестическим методом также показали, что они ведут себя как полностью диссоциированные 1—2 электролиты [88]; Крендол [84], измеряя при помощи O^{18} в качестве индикатора обмен кислорода между ионами уранила и водой, получил в 0,1—1,0 М кислоте формулу UO_2^{2+} .

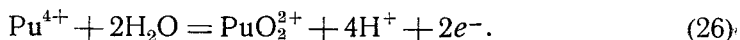
Установлено, что два атома кислорода не обмениваются. Этот вывод был взят под сомнение (см. стр. 140 и сл.). Другие подтверждения существования ионов уранила могут быть получены в результате измерений электропроводности, переноса током и плотности [89—91]. Опыты по экстракции [92] также подтверждают предположение о присутствии двукратно заряженных ионов $U(VI)$ при кислотности 0,01—0,1 М.

На основании предшествующего обсуждения можно было ожидать при титровании кислых растворов солей уранила щелочами появления двух изломов на кривой титрования [93—95]. Первый соответствует нейтрализации свободной кислоты в растворе, а второй — образованию $UO_2(OH)_2$. Осадок, образованный после добавления 2 экв щелочи, как было показано химическим анализом, представляет гидроокись с небольшой примесью (около 1,5%) захваченного едкого натра [96]. Точка эквивалентности не всегда соответствует 2 экв щелочи; это было приписано адсорбции или соосаждению щелочи, но может быть также обусловлено следующей реакцией:



В случае титрования $Ca(OH)_2$ осадок превращается в CaU_2O_7 и $CaUO_4$, что происходит при избытке щелочи или при длительном взбалтывании [97].

При титровании щелочью кислые растворы $Pu(VI)$ ведут себя подобно растворам уранила, хотя при этом осадок нерастворимой гидроокиси не появляется после добавления 2 экв щелочи [98—102]. Так же, как и в случае растворов уранила, конечная точка не резкая, причем обнаруживаются последующие реакции с $PuO_2(OH)_2$. Другие доказательства существования ионов PuO_2^{2+} в растворе могут быть сведены к следующему. Измерения Хиндмена [103] э. д. с. цепей, содержащих $Pu(III)$, $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ в равновесных концентрациях относительно реакции диспропорционирования при кислотности 0,268—0,99 М в смешанных растворах $NaCl-HCl$ и постоянной 1 М концентрации ионов хлора (25°), а также при кислотности 0,1—1 М в смешанных растворах $NaNO_3-HNO_3$ при постоянной 1 М концентрации нитратных ионов (30°), согласуются с реакцией



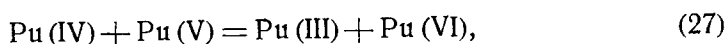
Каша и Шелаин [104] также наблюдали, что равновесие диспропорционирования при различных значениях кислотности и ионной силы в 0,2—1,5 растворах HCl обнаруживает большую зависимость от концентрации водородных ионов, и пришли к выводу, что суммарная реакция, вероятно, соответствует уравнению (26).

Еще твердо не установлено, происходят ли в кислых растворах с ионами типа XO_2^{2+} реакции, при которых образуются ионы типа $X(OH)_3^{3+}$ или $X(OH)_2^{4+}$. На основе измерений рН, электропроводности и переноса током в солянокислых растворах UO_3 Бест, Тауб и Лонгсворт [89] пришли к заключению, что имеется резко выраженная конечная точка титрования UO_3 после добавления 2 молей кислоты на моль UO_3 , что соответствует образованию двухвалентного иона уранила, и что этот ион существует в кислых растворах, по крайней мере, вплоть до концентрации водородных ионов 0,1 М. Хилл [105] установил полярографически, что потенциал пары $U(V) - U(VI)$ не зависит от концентрации кислоты в растворах с концентрацией водородных ионов в пределах 0,01—0,1 М при постоянной ионной силе ($\mu = 1$). Это согласуется с представлением о со-

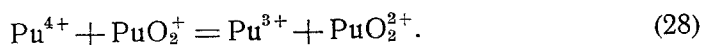
существовании ионов UO_2^+ и UO_2^{2+} при кислотности, по крайней мере, до 1 М. Независимость пары $\text{U(V)} - \text{U(VI)}$ от концентрации кислоты была подтверждена другими полярографическими исследованиями [43, 106]. Были также сделаны попытки подойти ближе к решению этого вопроса непосредственным измерением потенциала пары $\text{U(IV)} - \text{U(VI)}$. Лишь два таких измерения было проведено при отсутствии комплексообразующих анионов, одно Хаулендом [107] и другое Тейлором и Смитом [108]. Формальные потенциалы, найденные этими авторами, находятся в заметном противоречии. Это расхождение и необратимость пары $\text{U(IV)} - \text{U(VI)}$ на ртутном капальном электроде, а также и вероятная необратимость при электроде из благородного металла [107] приводит к тому, что любой вывод из этих результатов становится сомнительным. Эксперименты Кинга, который установил [109], что в кислом растворе отсутствует быстрый обмен между ионами $\text{U(IV)} - \text{U(VI)}$, служат дополнительным доказательством того, что между этими ионами нет быстро устанавливающегося обратимого равновесия. Можно также указать, что необратимость реакций окисления — восстановления на электроде из благородного металла наблюдается также в других случаях, например, в случае пар $\text{Pu(IV)} - \text{Pu(VI)}$ [110] и $\text{Np(IV)} - \text{Np(V)}$ [111], когда реакции заключаются не только в переносе электрона, но и в возникновении или разрушении связей (см. также гл. 8). Наоборот, электродные реакции оказываются быстрыми и обратимыми для таких пар, как $\text{Pu(III)} - \text{Pu(IV)}$ [112], $\text{Pu(V)} - \text{Pu(VI)}$ [113], $\text{Np(V)} - \text{Np(VI)}$ [111] и $\text{U(V)} - \text{U(VI)}$ [105, 106], где происходит лишь перенос электрона.

Хиндмен также установил, что спектральная характеристика ионов Pu(VI) в растворе хлорной кислоты при изменении концентрации кислоты от 10^{-4} до 5 М остается по существу неизменной, указывая на устойчивость ионов PuO_2^{2+} во всем этом интервале [114].

Другое доказательство существования ионов HO_2^{3+} , помимо рассмотренных выше, может быть сведено к следующему. Константа реакции



видимо, не зависит от кислотности в интервале концентраций [104] соляной кислоты 0,2—1,5 М, что соответствует реакции

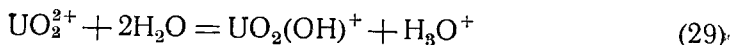


Это равновесие устанавливается быстро и обратимо, как это можно ожидать для случая, где имеет место лишь перенос электронов. Прямое измерение [114, 115], произведенное для пары $\text{Pu(V)} - \text{Pu(VI)}$, также подтвердило независимость потенциала этой пары от концентрации водородных ионов при рН, приблизительно равном 3. Потенциал этой пары E_r , равный $-0,93$ в, найденный этими авторами для 0,128 М раствора перхлоратных ионов, также хорошо согласуется с величиной E_r , равной $-0,92$ в, которую ранее установили Конник, Мак-Ви и Шелаин [113] для 0,5 М раствора HCl . В связи с тем что комплексообразование с ионами Cl^- является более вероятным, можно ожидать, что в растворе HCl потенциал окажется несколько более положительным. Спектр Pu(V) не изменяется при концентрациях водородных ионов в пределах 10^{-9} —0,5 М, что также находится в согласии с гипотезой устойчивости ионов PuO_2^+ в этих растворах [113, 116]. Ляшапель и Магнусон пришли к заключению [117], что потенциал $\text{Np(V)} - \text{Np(VI)}$ не зависит от концентрации водородных ионов в интервале кислотностей 0,1—1,0 М. Хиндмен установил, что спектр Np(V) не меняется при изменении концентрации

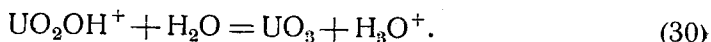
хлорной кислоты от 0,01 до 1,0 М. Оба факта согласуются с существованием в растворе устойчивых ионов NpO_2^+ .

Гидролиз окси-ионов для степеней окисления 5+ и 6+. Оценка констант гидролиза для ионов уранила была произведена несколькими исследователями [89, 90, 118, 120]. Из более старых измерений наиболее правильными, повидимому, являются данные Беста, Тауба и Лонгсворта. Эти авторы пришли к следующим выводам:

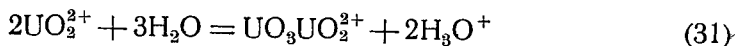
1. Кривая титрования UO_3 0,1 н. соляной кислотой ниже точки, при которой отношение UO_3 к HCl равно 0,5 (т. е. точки эквивалентности), может быть удовлетворительно выражена реакциями



и

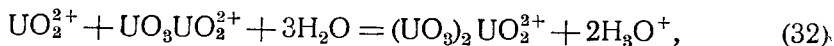


2. Уравнения (29) и (30) приводят к невероятным значениям концентраций различных ионов в растворах с отношением UO_3 к HCl большим чем 0,5. Уравнение



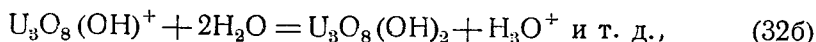
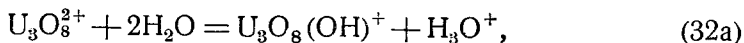
лучше всего объясняет большинство результатов их работ.

3. Для объяснения относительно низкого значения рН растворов основного хлорида уранила необходимо допустить следующие реакции ионов $\text{UO}_3\text{UO}_2^{2+}$ с водой. Они считают, что эти результаты можно объяснить реакцией



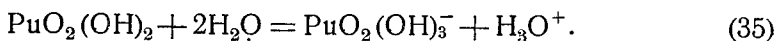
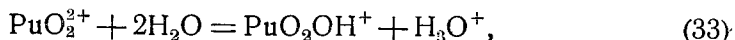
приводящей к образованию тримерных ионов $(\text{UO}_3)_2\text{UO}_2^{2+}$.

Хотя результаты Геймера [118], Крауса [90] и Берсона и других [121] количественно не совпадают с данными Беста, Тауба и Лонгсворта, качественно они подтверждают сложность положения в этой системе. Согласно Сэттону [119], сначала гидролиз протекает по реакциям (31) и (32), а затем механизм меняется и происходит ряд последовательных реакций:



приводящий, наконец, к образованию ионов $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_5^{3-}$. Арленд [120] не соглашается с таким механизмом и приводит величины констант для первой «однойядерной» реакции (29) и для первой «двухядерной» реакции (31). Значения этих констант при условии осуществления тех или иных предполагаемых реакций приведены в табл. 52.

Для растворов Pu(VI) были вычислены Краусом, Дэмом и О'Коннором [98, 122, 123] константы для трех принятых ими реакций:



Они приведены в табл. 52 совместно с константами для реакций урана. При вычислении констант гидролиза Pu(VI) не учитывались возможные реакции полимеризации, хотя имеются доказательства, что такие реакции

Таблица 52

Константы гидролиза для ионов XO_2^{2+}

Реакция	Константы для U (VI)	Литература	Константы для Pu (VI)	Литература
$\text{XO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{XO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	120	$1,95 \cdot 10^{-6}$	122
	$6,0 \cdot 10^{-5}$	89	$5,0 \cdot 10^{-6}$	98
	$\sim 4 \cdot 10^{-4}$	118		
$\text{XO}_2(\text{OH})^+ + 2\text{H}_2\text{O} = \text{XO}_2(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O}^+$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	89	$1,95 \cdot 10^{-6}$	122
$\text{XO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{XO}_2(\text{OH})_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$			$2 \cdot 10^{-10}$	123
$2\text{XO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{XO}_3\text{XO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	89		
	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$	118		
	$4,1 \cdot 10^{-3}$	120		
	$1,14 \cdot 10^{-6}$	119		
$\text{XO}_2^{2+} + \text{X}_2\text{O}_5^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{X}_3\text{O}_8^{2+} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	$5 \cdot 10^{-9}$	119		
$\text{X}_3\text{O}_8^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{X}_3\text{O}_8(\text{OH})^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ }^a$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	119		

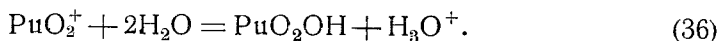
^a Для последующих реакций такого типа даны значения K соответственно: $3 \cdot 10^{-7}$; $4 \cdot 10^{-8}$; $1 \cdot 10^{-11}$ и $4 \cdot 10^{-13}$ [119].

играют заметную роль. Например, О'Коннор [98] обнаружил, что обратное титрование его растворов кислотой дает кривую, отличающуюся от кривой титрования щелочью. Его результаты определенно указывают, что помимо предположенных выше простых реакций имеет место другая реакция. Спектральные исследования [124] также указывают на возможную сложность реакций с Pu(VI) при высоких pH. Тщательные эксперименты по ультрацентрифугированию были бы очень интересны в отношении как растворов U(VI), так и растворов Pu(VI).

Еще один интересный вопрос возникает в связи со значениями констант гидролиза ионов уранила и плутонила. Было высказано предположение [125], что группа UO_2^{2+} в растворах или гидратных кристаллах в действительности может быть $\text{U}(\text{OH})_4^{2+}$. Отмечено [125], что энтропия ионов уранила ($S_{\text{UO}_2^{2+}} = -17$ э. е.) слишком отрицательна для простого большого двухвалентного иона, и поэтому необходимо сделать вывод, что ионы уранила удерживают молекулы воды сильнее или более специфическими силами, чем такие ионы, как Ba^{2+} . Ионы $\text{U}(\text{OH})_4^{2+}$ имели бы энтропию $+16 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Предыдущие данные по константам их гидролиза также не согласуются с представлениями о ионах XO_2^{2+} как о простых больших двухвалентных ионах. Например, если бы они были простыми большими двухвалентными ионами, такими, как Ba^{2+} , константы гидролиза должны были бы быть порядка 10^{-13} . В действительности измеренные экспериментально константы гидролиза близки к константам гидролиза больших четырехзарядных ионов, таких, как Th^{4+} (табл. 49).

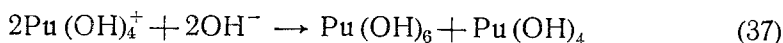
Данные о кристаллической структуре показывают, что ионы металла, помимо двух атомов кислорода, входящих в окси-ионы (см. гл. 18), могут координировать еще шесть правильно расположенных атомов кислорода или фтора. Сочетание этих данных показывает, что ионы можно представить как радикалы $\text{XO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, имеющие большой формальный заряд на ионе металла и в связи с этим тесную связь между ионами металла и атомами кислорода координированной воды.

Плутоний (V) является единственным из пятивалентных ионов ряда U, Np и Pu, гидролитическое поведение которого было исследовано. Дэм и Краус [126—129] титровали щелочью растворы, не содержащие карбоната, для получения константы реакции



Их данные представлены в табл. 53.

Ввиду того что в области, где обнаруживается буферное действие, реакция



протекает быстро, приведенные константы нужно рассматривать как предельные. Можно отметить, что эти небольшие значения констант гидролиза находятся в согласии с тем, что ионы PuO_2^+ (и NpO_2^+) обладают

Таблица 53

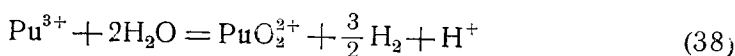
Гидролиз ионов PuO_2^+ в хлоридных и перхлоратных растворах

Кислота	Ионная сила μ	pK'_h
HCl	$2,60 \cdot 10^{-3}$	9,6
HClO ₄	$3,03 \cdot 10^{-3}$	9,7

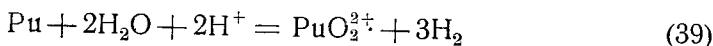
сравнительно малой склонностью к образованию комплексных ионов. Большую ценность для толкования поведения ионов типа XO_2^+ представляло бы исследование константы гидролиза NpO_2^+ .

Координационное число для плутония (VI). Очевидно, что координационное число для $\text{Pu}(\text{VI})$ будет зависеть от структуры, приписываемой ионам, например, PuO_2^{2+} . Координационное число 6, соответствующее формуле $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, было установлено в результате наблюдения, что в таких соединениях, как UO_2F_2 , CaUO_4 и SrUO_4 , помимо двух ковалентных связей металл — кислород, имеется шесть дополнительных связей с фтором или кислородом.

Свободная энергия и теплота образования ионов PuO_2^{2+} и PuO_2^+ . По сообщенному Эвансом [30] тепловому эффекту реакции



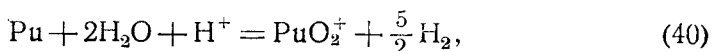
$\Delta \bar{H}_{298} = +77,8$ ккал и по э. д. с., равной $-1,0095$ в, при бесконечном разбавлении [57] для реакции



можно получить значения $\Delta \bar{H} = -63,6$ ккал, $\Delta \bar{F} = -69,2$ ккал и $\Delta \bar{S} = +21,5$ э. е. Энтропия ионов PuO_2^{2+} , $\bar{S}_{298} = -13$ э. е.

Подобный расчет проведен и для ионов PuO_2^+ ; при этом для пары $\text{Pu}(\text{V}) - \text{Pu}(\text{VI})$ при бесконечном разбавлении было принято значение потенциала $-0,930$, а разность значений энтропии между PuO_2^+ и PuO_2^{2+} (-32 э. е.) была оценена графически, по кривым зависимости энтропии одновалентных и двухвалентных ионов от ионного радиуса [27]. Однако эта разность энтропии оказалась слишком большой и эти величины были пересчитаны Когеном и Хиндменом, которые использовали разность энтропии $-7,6$ э. е., полученную для NpO_2^+ и NpO_2^{2+} в 1 M HClO_4 . Это

дало для реакции



$$\Delta \bar{H} = -82,8 \text{ ккал}, \quad \Delta \bar{F} = -90,6 \text{ ккал} \quad \text{и} \quad \Delta \bar{S} = +26,2 \text{ э. е.}$$

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ ПЛУТОНИЯ (III)

Обычно считают, что большие трехзарядные положительные ионы редкоземельных элементов имеют слабую тенденцию к образованию комплексных ионов. Качественно известно, что в тех случаях, когда комплексы образуются, их устойчивость возрастает с уменьшением ионного радиуса в переходном ряду. Плутоний (III) подобно трехзарядным положительным ионам редких земель не обладает большой склонностью к комплексообразованию. Так же как и в случае ионов редких земель, наблюдения над Pu(III) носят главным образом качественный характер.

Некоторые сведения были получены на основе изучения поведения при переносе током. Гофман и Конник [130, 131] первые применили этот метод к исследованию ионов плутония. Позднее Мак-Лей, Диксон и Хиндмен [132—136] провели многочисленные измерения переноса током при тщательно контролируемых условиях. Результаты измерений этих авторов для растворов Pu(III) сведены в табл. 54, для растворов Pu(IV) — в табл. 55 и 56 и для растворов Pu(VI) — в табл. 57.

Таблица 54

Перенос током Pu(III)

Состав раствора	Распределение мигрирующего плутония		Природа ионов Pu
	к катоду, %	к аноду, %	
1 M HCl	79	21	Преимущественно катионы (?)
1 M HCl	80	20	» »
10 M HCl	69,5	30,5	» »
0,5 M H ₂ SO ₄	97	3	Катионы
1 M H ₂ SO ₄	46	54	Имеются и катионы, и анионы (?)
4 M H ₂ SO ₄	46	—	Возможно, связано с диффузией
16,6 M H ₂ SO ₄	16	84	Преимущественно анионы (?)

Предполагается, что, за исключением случаев, оговоренных в таблицах, при толковании результатов можно пренебречь возможными ошибками, связанными с диффузионным переносом. Эти данные будут обсуждены подробнее при рассмотрении отдельных типов комплексных ионов.

Другой упомянутый выше метод исследования образования комплексных ионов в растворах плутония, оправдавший себя как количественно, так и качественно, состоит в исследовании изменения спектров поглощения таких растворов. В первых работах по химии плутония Хиндмен, Краус и Хауленд [137] обнаружили, что, помимо заметной разницы в спектрах плутония различных степеней окисления, наблюдается также изменение спектров при данной степени окисления в растворах с различными анионами, что указывает на присутствие комплексных ионов. Более

Перенос током Рu (IV)

Состав раствора	Распределение мигрирующего Рu		Природа ионов Рu
	к катоду, %	к аноду, %	
1 M HNO ₃	98,5	1,5	Катионы
1 M HNO ₃	99,95	0,05	»
4 M HNO ₃	99	1	»
8 M HNO ₃	13	87	Преимущественно анионы
10 M HNO ₃	1,2	98,8	Анионы
2 M HCl	99,95	0,05	Катионы
4 M HCl	93,5	6,5	»
7 M HCl	7	93	Анионы
10 M HCl	0,2	99,8	»
10 M HCl	0,4	99,6	»
0,1 M H ₂ SO ₄	25	75	Преимущественно анионы
0,5 M H ₂ SO ₄	6	94	Анионы
1,0 M H ₂ SO ₄	1	99	»
1,1 M CH ₃ COOH, 0,06 M CH ₃ COONa, 1,1 NaNO ₃ ; pH 3,5	1,8	98,2	»
10 M HClO ₄	95,7	4,3	Катионы
0,1 M H ₂ C ₂ O ₄ , 0,1 M HNO ₃	1	99	Анионы
0,01 M HF, 1 M HNO ₃	100		Катионы
1 M HF, 1 M HNO ₃	93,0	7	»
1 M HF, 0,1 M HNO ₃	99	1	»
10,7 M NH ₄ F, 1 M NH ₄ NO ₃ , 1 M HF; pH ~ 5	91	9	»
0,1 M H ₂ C ₂ O ₄ , 1 M HF, 1 M HNO ₃	60	40	HF разрушает оксалатный комплекс
1,2 M H ₃ PO ₄ , 2 M HClO ₄	90,5	9,5	Катионы
0,2 M H ₂ SO ₄ , 0,8 M HCl	93	7	»

Таблица 56

Перенос током Рu (IV) при различных концентрациях серной кислоты

№	Концентрация, мол/л			Катод, илп/мин на 25 мкл	Анод, илп/мин на 25 мкл
	HCl	H ₂ SO ₄	Pu (IV)		
1	2,313	0,0160	0,00575	30 854	28
2	2,267	0,0638	0,00567	8 640	182
3	2,220	0,1013	0,00594	8 788	728
4	2,127	0,2047	0,00561	1 528	364
5	2,081	0,2502	0,00472	704	3 792
6	2,035	0,2457	0,00490	722	2 796
7	1,908	0,3500	0,00484	1 176	6 414
8	1,918	0,4094	0,00472	138	7 716
9	1,826	0,5004	0,00569	256	13 957

поздние эксперименты подтвердили эти наблюдения, и в настоящее время имеется значительное количество данных по влиянию анионов на спектры Ru(III), Ru(IV), Ru(VI) в растворах.

Проведены тщательные исследования [138] влияния изменения концентрации хлорной, соляной, азотной и серной кислот на спектр поглощения Ru(III).

В хлорнокислых растворах Ru(III) при концентрациях кислоты в интервале 1—5 M изменения спектра не наблюдается. Даже концентрированная хлорная кислота влияет на спектр весьма незначительно. Эти

Таблица 57

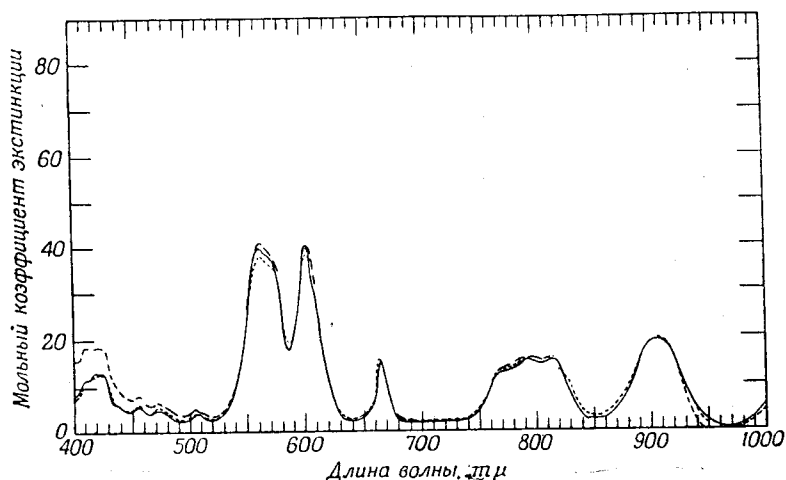
Перенос током Ru(VI)

Состав раствора	Распределение мигрирующего Ru		Природа ионов Ru
	к катоду, %	к аноду, %	
2 M HNO ₃	99,1	9,9	Катионы
6 M HNO ₃	99,8		»
10 M HNO ₃	64	36	Катионы и анионы
14,6 M HNO ₃	5	95	Анионы
0,1 M H ₂ SO ₄	27	73	Преимущественно анионы
1,0 M H ₂ SO ₄	7	93	Анионы
2 M HCl	100		Катионы
6 M HCl	24	76	Преимущественно анионы
10 M HCl		100	Анионы
9 M HClO ₄ , 0,1 M HNO ₃	99,9	0,1	Катионы

наблюдения находятся в согласии с тем, что перхлоратные ионы проявляют слабую склонность к комплексообразованию даже с ионами с большим зарядом, например с Ru⁴⁺. Спектр Ru(III) в 1 M HClO₄ представляется как спектр гидратированных ионов Ru³⁺. Он дан на рис. 29. Главные полосы поглощения лежат в области 562, 602,5, 666, 750—850 и 850—950 мμ.

В солянокислых растворах вплоть до 4,4 M концентрации кислоты изменения в спектре указывают на слабое комплексообразование. Вполне понятно отсутствие доказательства образования хлоридных комплексов в 1 M HCl. Константа [139] образования ионов FeCl²⁺ в 1 M растворе Cl⁻ для Fe³⁺ равна 4,6. Поскольку радиус иона Fe³⁺ равен 0,60 Å, а иона Ru³⁺ 1,0 Å, с электростатической точки зрения склонность к комплексообразованию у Ru³⁺ должна быть значительно меньшей. Трудно объяснить данные по переносу током Ru(III) в хлоридных растворах (табл. 54), а поэтому было бы желательно продолжить исследования в этом направлении. Рисунки 30 и 31, иллюстрирующие влияние повышения концентрации соляной кислоты на спектр Ru(III), вообще отражают положение при повышении концентрации как соляной кислоты, так и других исследованных кислот. Изменение температуры в интервале 19—60° вызывает небольшое изменение спектра поглощения Ru(III) в 0,5 M HCl [140]. Установлено, что максимумы уменьшаются по коэффициенту экстинкции от 0,1 до 0,23 % на 1° повышения температуры,

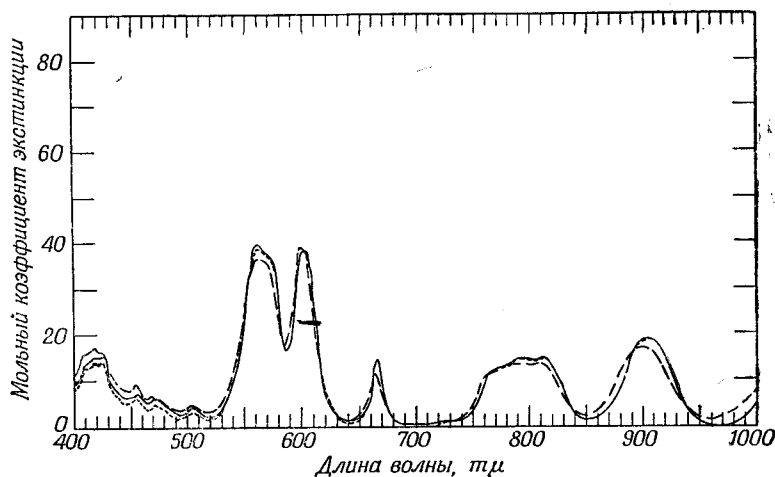
в то время как минимумы увеличиваются незначительно или остаются постоянными. Подобные наблюдения над азотнокислыми растворами Nd(III) истолковывались как возможность образования упрочняющегося



Р и с. 29. Спектр поглощения Pu(III) в HClO_4 .

— 1,0M HClO_4 ; 5,04M HClO_4 ;
 --- 10,5M HClO_4 .

от температуры нитратного комплекса неодима. Существование таких упрочняющихся от температуры комплексных ионов Nd(III) или Pu(III)



Р и с. 30. Спектр поглощения Pu(III) в HCl .

— 0,20M HCl ; 1,00M HCl ;
 --- 4,4M HCl .

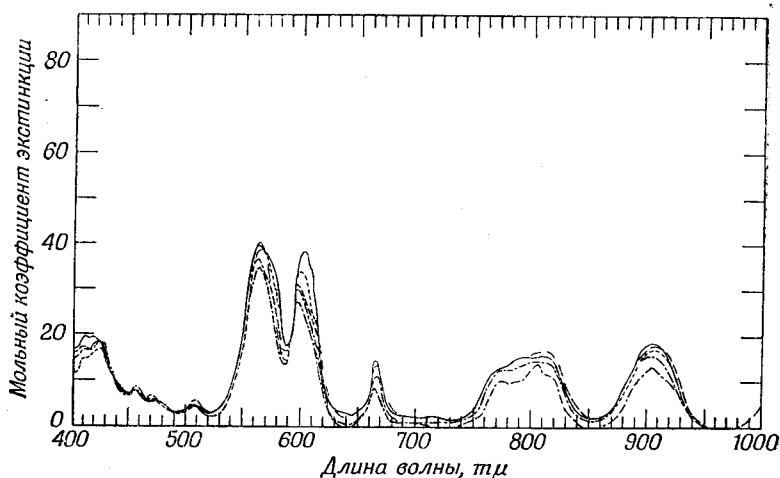
можно было бы объяснить, если бы константа ассоциации K для образования комплекса была близкой к 1. В этом случае ΔF^0 в уравнении

$$\Delta H^0 = \Delta F^0 + T \Delta S^0 \quad (41)$$

было бы сравнительно мало, и если бы комплексообразующий ион имел большой заряд и поэтому большую отрицательную энтропию, то ΔS^0 для этой реакции имела бы положительное значение. Значение ΔH^0 тогда тоже будет положительным, вследствие чего $\frac{dR \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$ отрицательно и

значения K при больших температурах оказываются большими. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше заряд комплексообразующего иона и чем ниже заряд образованного комплекса.

Наблюдения над азотнокислыми растворами ограничивались концентрациями кислоты не выше 5 М из-за неустойчивости Рн(III) при больших концентрациях. Однако в исследованных растворах в интервале от



Р и с. 31. Спектр поглощения Рн(III) в HCl.

— 6,0М HCl; 9,0М HCl; — — — — 10,0М HCl;
— · — · — 10,7М HCl; - - - - - 11,6М HCl.

1—5 М (рис. 32) обнаруживаются изменения в спектре. Фрид и его со-трудники [141—145] на основании наблюдений над спектрами в хлорид-ных и нитратных растворах показали, что Еи(III) образует нитратные комплексы. Аналогичные доказательства образования нитратных комплек-сов были получены для Nd(III), Рг(III), Sm(III), Er(III) при различ-ных концентрациях нитратных ионов [146]. Эти авторы заметили, что изменения, происходящие при увеличении концентрации азотной кислоты, оказались меньшими в растворах Рг(III), чем в растворах Nd(III), что находится в согласии с ожидаемым увеличением склонности к комплек-сообразованию с уменьшением ионных радиусов в ряду. Влияние [138] увеличения концентрации азотной кислоты на спектр Nd(III) очень схоже с влиянием на спектр Рн(III) (рис. 33). Было бы весьма инте-ресно получить количественные данные, характеризующие прочность этих комплексов, так как истолкование спектральных данных связано с неко-торой неопределенностью вследствие неизвестного влияния ионных ас-социаций на спектры. Причиной этой неопределенности является то, что электроны, поглощающие свет в атомах Рн(III), вероятно, находятся в оболочке 5f и поэтому мало меняются с изменением внешнего поля, вы-званным образованием комплекса.

То обстоятельство, что изменения спектра, связанные с образованием комплекса, могут быть незначительными, иллюстрируется наблюдениями над сульфатными растворами. В 0,5 М H_2SO_4 наблюдается уменьшение интенсивности полосы 602,5 м μ по сравнению с перхлоратным

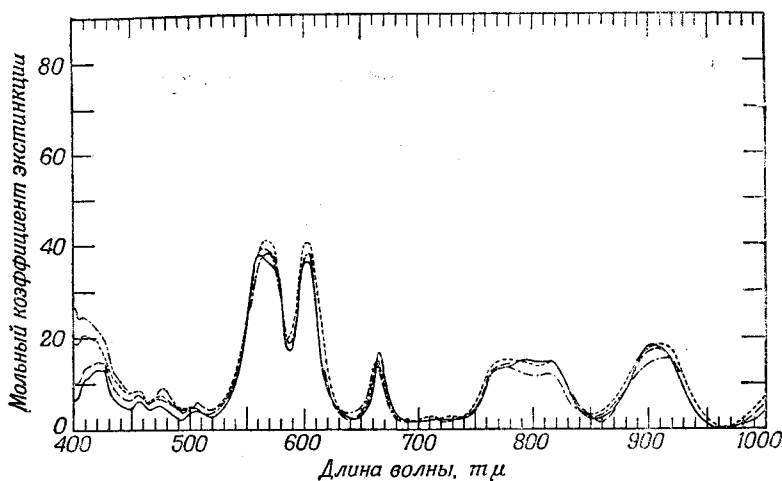


Рис. 32. Спектр поглощения Pu(III) в HNO_3 .

— 0,20М HNO_3 ; --- 1,00М HNO_3 ;
 3,00М HNO_3 ; - · - · - 5,00М HNO_3 .

раствором, что, вероятно, связано с образованием комплекса PuSO_4^+ . На основании данных по переносу током в 1—4 М растворах H_2SO_4 можно предположить изменение положительного заряда на отрицательный, но

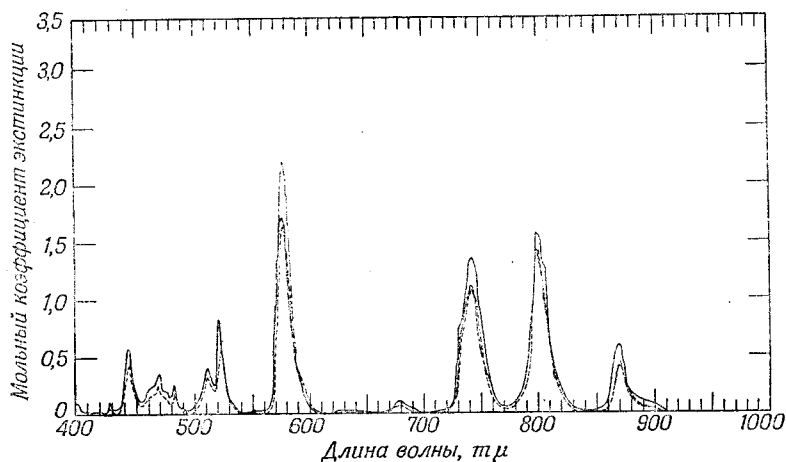


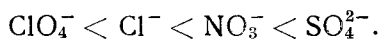
Рис. 33. Спектр поглощения Nd(III) в HNO_3 .

— 1,01М HNO_3 ; --- 3,2М HNO_3 ; - · - · - 6,0М HNO_3 .

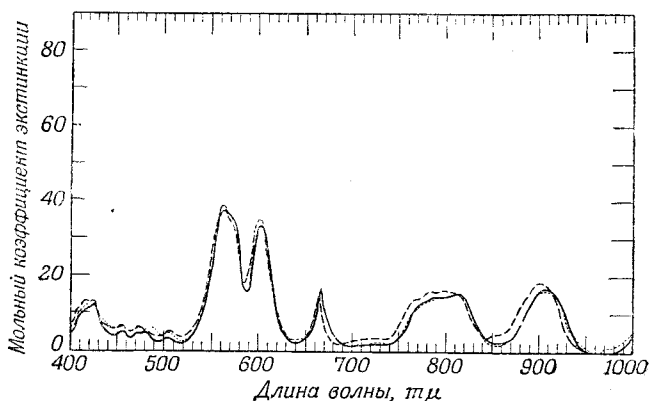
наблюдения над спектрами дают мало указаний в этом отношении (рис. 34). Даже в 16 М H_2SO_4 , где известно существование анионных комплексов, изменения в спектрах в такой мере незначительны, что их трудно приписать изменениям, связанным с образованием различных ком-

плексов, и тем более количественно вычислять константы ассоциации (рис. 35).

Хотя изменения спектров малы даже в концентрированных растворах, все же эффективность различных кислот в отношении этих изменений качественно может быть представлена как



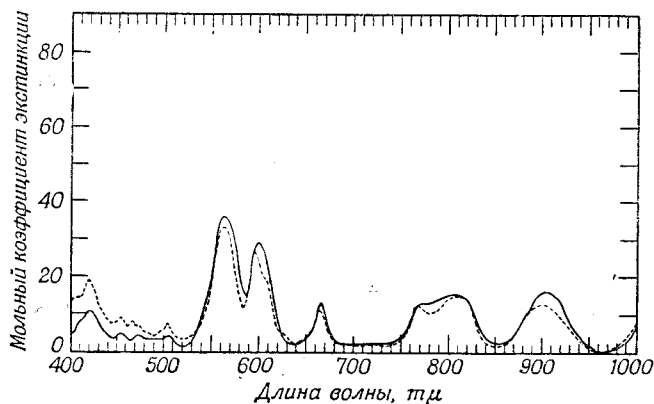
Как будет описано ниже, этот порядок относительной эффективности в отношении изменений спектра для растворов Pu(III) совпадает с порядком увеличения склонности к комплексообразованию с ионами Pu(IV).



Р и с. 34. Спектр поглощения Pu(III) в H_2SO_4 .

— 0,20M H_2SO_4 ; — — — 1,00M H_2SO_4 ; 5,00M H_2SO_4 .

Плутоний (III) в карбонатных растворах. Гидроокись Pu(III) можно растворить в 45%-ном растворе K_2CO_3 ; при этом образуется синий рас-



Р и с. 35. Спектр поглощения Pu(III) в H_2SO_4 .

— 10,0M H_2SO_4 ; — — — 16,6M H_2SO_4 .

твор с характерными для Pu(III) полосами поглощения 565, 600, 835 и 920 $\text{m}\mu$ [147]. Дополнительным качественным доказательством образования комплексных ионов в карбонатных растворах является то, что Pu(III) растворим в растворе 2 M K_2CO_3 — 0,05 M Na_2SO_3 , а твердое

соединение плутония, возможно $\text{Pu}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, растворяется в углекислом калии с образованием синего раствора [148, 149].

Плутоний (III) в оксалатных растворах. Растворение зеленого оксалата $\text{Pu}(\text{III})$ в насыщенном растворе оксалата калия с образованием светлого зеленого раствора приводилось в качестве доказательства возникновения комплексных ионов [150]. В связи с полученным цветом и с учетом неустойчивости растворов $\text{Pu}(\text{III})$ при этих условиях желательно проведение дальнейших опытов, чтобы выяснить, не происходит ли окисление до $\text{Pu}(\text{IV})$. Рис и Конник [151] вычислили произведение растворимости

$$K = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^3}{[\text{H}^+]^6} \simeq 2 \cdot 10^{-10} \quad (42)$$

и нашли, что оно остается приблизительно постоянным при изменении концентрации водородных ионов от 0,22 до 3,7 М.

Это приблизительное постоянство произведения растворимости в сочетании с тем, что почти отсутствуют доказательства комплексообразования при подобных условиях между оксалатом и редкоземельными ионами [152], привело этих авторов к выводу, что в умереннокислых растворах $\text{Pu}(\text{III})$, повидимому, не образует комплексов с оксалатом. Крутамель и Мартин [153, 154] по измерениям растворимости дали ряд констант для $\text{Yb}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{III})$ и $\text{Nd}(\text{III})$; стандартные значения свободной энергии при $\mu = 0$, найденные ими, приведены в табл. 58.

Таблица 58

Устойчивость оксалатных комплексов редких земель (РЗ)

Реакция	ΔF° , ккал		
	Ce	Nd	Yb
$\text{Pz}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pz}(\text{C}_2\text{O}_4)^+ \dots$	— 8,90	— 9,33	— 9,96
$\text{Pz}(\text{C}_2\text{O}_4)^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pz}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	— 4,40	— 5,87	— 6,26
$\text{Pz}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{Pz}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	— 1,12	> 2,67	> 2,67

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ ПЛУТОНИЯ (IV)

Как и следовало ожидать, ионы $\text{Pu}(\text{IV})$ благодаря большему заряду и меньшему радиусу обнаруживают большую склонность к образованию комплексных ионов, чем $\text{Pu}(\text{III})$. Однако, как уже ранее отмечалось, нет веских доказательств образования комплексов между $\text{Pu}(\text{IV})$ и перхлоратом в растворах HClO_4 вплоть до 6 М. В этих растворах ион $\text{Pu}(\text{IV})$, вероятно, существует в виде $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$. Спектр этих ионов представлен на рис. 36. Главные полосы найдены при длинах волн 406, 426, 447, 470, 508, 557, 656, 730 и 815 мμ. Измерения переноса током в 10 М HClO_4 (табл. 55) показывают, что преобладающие в растворе ионы заряжены положительно, хотя некоторые изменения спектра, в частности полосы 470 мμ, наблюдались в 9,4 М HClO_4 (см. рис. 36). Эти спектральные эффекты могут быть отнесены к комплексообразованию с перхлоратными ионами или, возможно, указывают на частичную дегидратацию ионов, поскольку 10 М хлорную кислоту нельзя рассматривать как обычную водную среду. Ранее уже указывалось, что гидратированные ионы $\text{Pu}(\text{IV})$ присутствуют также в растворах разбавленной соляной кислоты. Как

можно было ожидать из этих наблюдений, формальные потенциалы пар $Pu(III) — Pu(IV)$ в разбавленных хлорной и соляной кислотах не должны отличаться заметно друг от друга. Для 1 M растворов этих кислот приводились значения соответственно $-0,982$ [57] и $-0,966$ в [155]. Другое наблюдение, которое находится в согласии с незначительной склонностью перхлоратных ионов к комплексообразованию, заключается в том, что гидроокиси $Np(IV)$, $U(IV)$ и $Pu(IV)$ могут быть растворены с трудом даже в концентрированных растворах хлорной кислоты, в то время как растворение происходит очень легко в кислотах с анионами, образующими комплексы с четырехзарядными ионами.

Хлоридные комплексы. Выше отмечалось, что спектральные данные не свидетельствуют о наличии заметной концентрации хлоридных комплексов $Pu(IV)$ в 1 M HCl, хотя исследование обмена на ионообменных

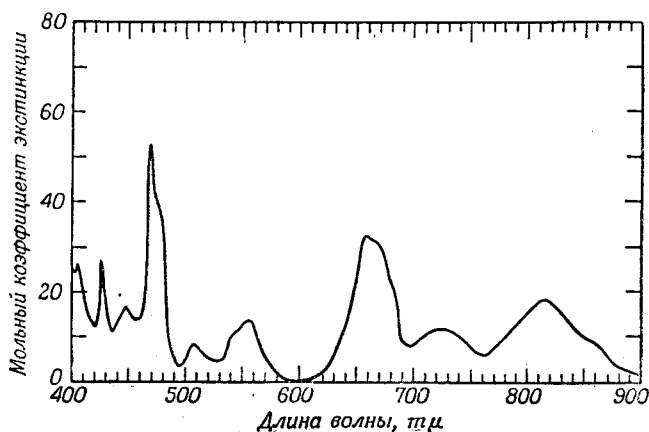


Рис. 36. Спектр поглощения $Pu(IV)$ в 1,0M $HClO_4$.

смолах [156] качественно показывает, что при 0,3—0,4 M концентрациях Cl^- в солянокислотных растворах имеет место комплексообразование. Однако когда концентрация соляной кислоты поднимается выше 1 M, появляются заметные изменения спектров, которые могут быть связаны с комплексообразованием. Эти изменения спектра представлены на рис. 27. Наиболее замечательным в изменении спектра является исчезновение резких полос поглощения в области 400—500 $m\mu$, что характерно для ионов $Pu(H_2O)_8^{4+}$, и появление в этой области поглощения, возрастающего по экстинкции в направлении коротких волн. Изучение переноса током (см. табл. 55) показало, что эти изменения могут быть связаны с образованием таких ионов, как $PuCl_5^-$ и $PuCl_6^{2-}$. По соотношению радиусов для ионов хлора нельзя ожидать координационного числа $Pu(IV)$, большего чем 6. Дальнейшее исследование [157] изменений спектров в смешанных хлоридно-перхлоратных растворах при общей концентрации кислоты в пределах 4—6 M показало следующее:

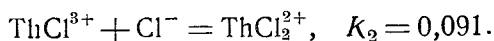
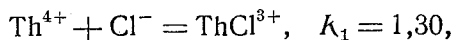
1. Образование ряда комплексов происходит при увеличении концентрации хлорида. Комплексы этого ряда заметно не различаются по спектральным характеристикам. Главное изменение заключается в увеличении коэффициента экстинкции в области 400—500 $m\mu$ при образовании высших комплексов.

2. Комплексообразование усиливается с увеличением ионной силы. Это явление ранее наблюдалось при исследовании нитратных комплексов и будет рассмотрено ниже.

Спектральные характеристики заметно не различаются для ряда последовательно образующихся комплексов, и это, конечно, затрудняет вычисление по имеющимся данным констант комплексообразования. Однако некоторое представление о порядке величины для стремления ионов хлора к образованию комплексов получено в результате исследования нитратных комплексов в смешанных нитратно-перхлоратных и нитратно-хлоридных растворах при общей концентрации кислоты 2,0 М [158]. Вычисление константы ассоциации для ионов PuNO_3^{3+} на основе этих данных показало, что получаются совпадающие значения этой величины, если принять константу устойчивости при образовании ионов PuCl^{3+} равной приблизительно 0,4. Неопределенность в этих значениях иллюстрируется тем, что в равной мере удовлетворительное согласие получается, если допустить образование ионов PuCl_2^{2+} с константой устойчивости, приблизительно равной 0,25. По величинам потенциалов в 1 М соляной и хлорной кислотах можно вычислить константу ассоциации, которая оказывается равной 1,4. Частично это противоречие может быть вызвано специфичным различием коэффициентов активности для этих двух сред.

Имеются некоторые доказательства, основывающиеся на спектральных данных, что хлоридные комплексы стабилизируются при более высоких температурах [104]. Эти наблюдения представляются вполне приемлемыми по соображениям, связанным с отношением значений свободной энергии, тепловых эффектов и энтропии ионов, аналогично значениям, приведенным для комплексов Pu(III) .

Весьма скудны сведения, относящиеся к комплексам хлоридов для других четырехзарядных ионов, которые можно было бы использовать для сравнения. Можно было бы считать, что понижение формального потенциала пары $\text{Ce(III)} - \text{Ce(IV)}$ от $-1,72$ в в 1 М HClO_4 до $-1,28$ в в 1 М HCl [159] указывает на существование прочного хлоридного комплекса. Однако ввиду быстрого окисления церием(IV) ионов хлора до газообразного Cl_2 нельзя считать эти данные достоверными, поскольку не исключена возможность, что эти измерения в действительности относились к паре $\text{Cl}^- - \frac{1}{2}\text{Cl}_2$. Ошибочность значения потенциала пары $\text{Ce(III)} - \text{Ce(IV)}$ подтверждается также тем, что, как установили Мак-Ви и Конник, в замкнутой системе Ce(IV) полностью восстанавливается Cl^- , о чем можно судить по исчезновению окраски в 1 М соляной кислоте. Качественное доказательство существования хлоридного комплекса U(IV) было получено на основе спектральных данных [46]. Эти авторы нашли, что, хотя спектры поглощения U(IV) в разбавленных (примерно 1 М) соляной и хлорной кислотах одинаковы, повышение концентрации соляной кислоты или хлорида натрия вызывает изменение спектра, но этого явления не вызывает повышение концентрации хлорной кислоты. Качественно такое положение совершенно аналогично тому, которое имеет место с Pu(IV) . По разности констант гидролиза в хлоридной и перхлоратной средах была вычислена константа ассоциации [24] для образования UCl^{3+} , которая оказалась равной 0,63 при μ , равном 0,5. Для образования ряда последовательных хлоридных комплексов Th(IV) при μ , равном 4,0, Зеброски, Альтер и Нейман [160] приводят следующие данные:



Нитратные комплексы. Нитратные ионы обнаруживают несколько большую склонность к координации с ионами Pu^{4+} , чем ионы хлора

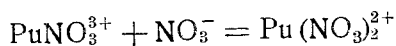
На наличие комплексов в нитратных растворах впервые указывали наблюдения спектров поглощения Pu(IV) в растворах различных кислот [161]. Потенциал пары Pu(III) — Pu(IV) в 1 М HNO₃ —0,92 в [162] при сопоставлении с потенциалами той же пары в 1 М HCl и 1 М HClO₄ не соответствует сильной склонности к комплексообразованию.

Предварительные вычисления [163] на основе спектральных данных показывают, что вероятная формула комплексов в 1 М HNO₃ соответствует PuNO₃⁺. Далее были проведены более тщательные наблюдения [158] изменений спектра в смешанных нитратно-хлоридных и нитратно-перхлоратных растворах. Ион PuNO₃³⁺ является преобладающей формой в растворах азотной кислоты при ионной силе и при концентрациях нитрата, меньших чем 4,6 М. Вычисленная константа реакции

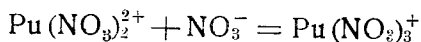


в растворах с общей кислотностью 2 М оказалась равной $2,9 \pm 0,6$. Спектр поглощения для этих ионов характеризуется полосами при 404, 420, 447, 476, 501, 544, 660, 703, 795 и 855 мμ. Потенциометрические исследования подтвердили формулу PuNO₃³⁺, а для константы ассоциации было получено значение $3,48 \pm 0,06 (\mu = 1)$ [23]. На основании данных по экстракции при ионной силе 6,0 Зеброски и Нейман [164] определили, что величина $K_1 = 4,7$. Эти авторы нашли при 45° значение константы $K_1 = 8,3$, что для теплового эффекта реакции дает $\Delta \bar{H} = -5,3$ ккал и $\Delta \bar{S} = +21$ э. е.

Качественный анализ изменений спектра при увеличении концентрации нитрата привел Хиндмена [162] к утверждению, что образуются все виды ионов от PuNO₃³⁺ до Pu(NO₃)₆²⁻. На основании соображений, связанных с отношением ионных радиусов, можно ожидать, что координационное число Pu(IV) по отношению к нитрату не превосходит 6. Измерения переноса током (табл. 55) показали, что в концентрированных растворах азотной кислоты Pu(IV) существует в виде анионных комплексов. Из таких концентрированных растворов кислоты можно выделить соль (NH₄)₂Pu(NO₃)₆. Однако это не является достаточным доказательством того, что аналогичные ионы существуют в растворе. Наилучшим показателем образования промежуточных ионов, повидимому, является непрерывное смещение полосы 476 мμ в сторону длинных волн с повышением концентрации нитрата (рис. 37). Представляется правильным предположение, что каждой ионной конфигурации соответствует дискретное значение энергии поля и, следовательно, вполне определенная длина волны соответствует каждому электронному переходу. Любое смещение положения в спектре для данной полосы должно быть связано с изменением поля вокруг иона и, следовательно, с изменением конфигурации анионов вокруг иона металла. Такая точка зрения до некоторой степени подтверждается вычислениями скорости появления при повышении концентрации нитрата полос 608 и 748 мμ, характерных для более сложного комплекса (или комплексов) и скорости исчезновения полосы 855 мμ, характерной для более простого комплекса (или комплексов). Эти вычисления показывают, что при смещении полосы, аналогичной 476 мμ для ионов PuNO₃³⁺ от 485 до 491 мμ, связывается приблизительно 3,5 иона нитрата. Зеброски и Нейман на основании исследования экстракции определили константу для реакции



при ионной силе 6,0 и нашли K_2 , равную 0,96, а для реакции



при тех же условиях $K_3 = 0,33$.

Так же как и для хлоридных растворов, повидимому, комплексообразованию способствует увеличение ионной силы. Это наблюдение находится в согласии с другими фактами, установленными при исследовании нитратных растворов. Например, было установлено, что азотнокислый аммоний менее эффективен, чем азотная кислота той же концентрации в отношении образования более сложных комплексов Pu(IV) с нитратами; степень комплексообразования оказывается примерно одинаковой как в 9,1 M растворе NH_4NO_3 , так и в 4,6 M растворе HNO_3 . Франк и

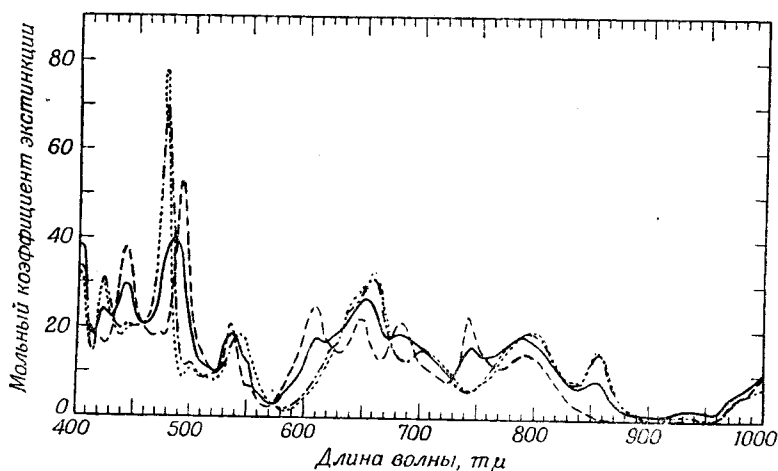


Рис. 37. Спектр поглощения Pu(IV) в HNO_3 .

..... 2,3M HNO_3 ; ····· 4,6M HNO_3 ;
— 8,0M HNO_3 ; — — — 11,0M HNO_3 .

Робинсон [165] и Фаянс и Джонсон [166] указали, что ионы аммония из-за своей тетраэдрической структуры входят в решетку воды и поэтому не вызывают большого изменения энтропии или диэлектрических свойств, связанных с растворением других положительных ионов. Как уже указывалось выше (стр. 253 и сл.), электростатические силы притяжения обратно пропорциональны внутренней диэлектрической постоянной среды; следовательно, можно ожидать, что чем меньше ион нарушает структуру воды, тем больше внутренняя диэлектрическая постоянная и поэтому тем меньше окажется склонность к образованию комплексных ионов в растворах, содержащих такие ионы. Это находится в согласии с тем, что наблюдается в растворах азотнокислого аммония и азотной кислоты.

Возможность выделения из концентрированных растворов азотной кислоты трех солей $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ наводит на мысль, что в растворе существуют аналогичные комплексные ионы этих трех металлов. Вполне резонно ждать как для Th(IV) и Ce(IV), так и для Pu(IV) последовательного образования ряда комплексов путем постепенного присоединения NO_3^- . В соответствии с этим было показано, что положительнозарядные комплексы существуют в растворах

Ce(IV) при концентрациях азотной кислоты не выше 6 М. Понижение потенциала пары Ce(III)—Ce(IV) от значения —1,71 в в 1 М HClO₄ до —1,61 в в 1 М HNO₃ соответствует полному переходу в нитратные комплексы. Измерения переноса током не показывают образования в 2 М HNO₃ отрицательно заряженных комплексов, хотя в 6 М HNO₃ церий, очевидно, находится в виде анионного комплекса [167—169]. Судя по его гидролитическому поведению, можно считать, что Ce(IV) должен иметь более сильное стремление к образованию нитратных комплексов, чем Pu(IV). Измерена устойчивость моонитратных комплексов Th⁴⁺ [170]. На основании данных по экстракции была также произведена оценка устойчивости моонитратных комплексов в Zr(IV). Эти данные приведены для сравнения в табл. 59.

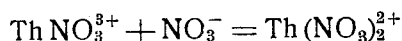
Таблица 59

Устойчивость нитратных комплексов четырехзарядных положительных ионов ($M^{4+} + NO_3^- = MNO_3^{3+}$)

Ион	Радиус, Å	μ	$-\Delta F_{\text{ассоц}},$ ккал	Метод	Литература
Zr ⁴⁺	0,80	2,00	0,4	Экстракционный	33
Pu ⁴⁺	0,86	2,00	0,63	Спектрофотометрический	158
		1,00	0,74	Потенциометрический	23
Th ⁴⁺	0,95	0,5	0,92	Экстракционный	170
		5,97	0,62	»	160

Представляется интересным повышение устойчивости комплексов с увеличением радиуса катиона. Такое же положение наблюдается и в других группах, например щелочноземельных элементов.

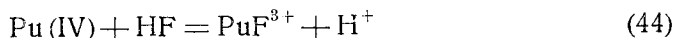
Сообщалось также [160] об образовании Th(NO₃)₂²⁺ при более высокой ионной силе. Константа реакции



равна 0,50 при 25° и $\mu = 5,97$.

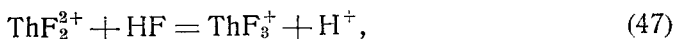
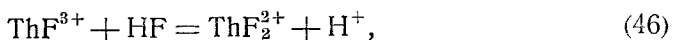
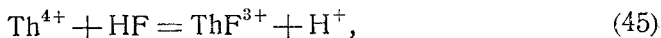
Фторидные комплексы. Кеннингем и Вернер [171] сделали вывод о существовании устойчивых фторидных комплексов Pu(IV) на основании того, что Pu(IV) при концентрации 2 г/л не осаждается из 1 М HNO₃ после добавления 2 М HF, несмотря на присутствие таких катионов, как K⁺ или NH₄⁺. Определение потенциала пары Pu(III)—Pu(IV) во фторидных растворах подтверждает исключительную склонность фторидов к комплексообразованию с Pu(IV) [172, 173]. Спектрофотометрические исследования показывают, что прибавление 0,01 М HF к 0,005 М раствору Pu(IV) в 0,5 М HNO₃ вызывает уменьшение коэффициента экстинкции для полосы поглощения 477 м μ и появление новой полосы поглощения около 472 м μ [174]. Дальнейшее повышение концентрации плавиковой кислоты до 0,1 М вызывает смещение пика при 420 м μ и понижение поглощения в полосе 476 м μ . Прибавление Zr(IV) в количестве, достаточном для того, чтобы связать в виде комплексов все ионы фтора, приводит к восстановлению первоначального спектра Pu(IV). Не было сделано никаких попыток к вычислению на основе этих данных формул или констант ассоциации.

Мак-Лейн [175] исследовал фторидные комплексы спектрофотометрически в 1 М HNO_3 при мольных отношениях HF и Pu(IV) от 0,5 до 1800 и потенциометрически в 2 М HCl при мольных отношениях HF к Pu(IV) от 0,6 до 1,6. Он подсчитал, что первоначальное изменение спектра можно связать с образованием PuF^{3+} . Вычислена константа ассоциации для реакции



в 1 М HNO_3 , которая оказалась равной $4,25 \cdot 10^3$, что находится в хорошем согласии со значением $5,95 \cdot 10^3$, оцененным по измерениям потенциалов. Поправки для этих значений с учетом присутствующих нитратных и хлоридных комплексов приводят к значениям коэффициентов ассоциации $1,7 \cdot 10^4$ и $1,1 \cdot 10^4$ соответственно по спектрофотометрическим данным и потенциалам. Мак-Лейн [175] далее отметил, что при возрастании концентрации плавиковой кислоты до отношения HF к Pu(IV) , равного примерно 6, присоединяется второй ион фтора. При более высоких отношениях HF к Pu(IV) , т. е. 6—14, почти отсутствуют спектральные доказательства дальнейшего комплексообразования; но, как только концентрация плавиковой кислоты возрастет до 1,1 М, обнаруживаются изменения в спектре, которые, вероятно, соответствуют образованию трехфторидных комплексов. Представляется невероятным, чтобы заметная часть плутония находилась в виде комплексов, содержащих больше чем 4 иона фтора на один атом плутония, поскольку исследования поведения Pu(IV) при переносе электрическим током показывают, что во всех изученных случаях преобладает катионный перенос (табл. 55). Спектр в 12,3 М NH_4F заметно отличается от спектра в 1 М HF , хотя, судя по поведению при переносе током, комплексы еще заряжены положительно. Объяснение, возможно, заключается в существовании комплексов, содержащих HF_2^- . Спектры фторидных растворов Pu(IV) представлены на рис. 38.

Вышеприведенные данные представляют особый интерес потому, что они не дают указаний на образование ионов типа PuF_5^- и PuF_6^{2-} , хотя из раствора можно выделить такие соединения, как KPuF_5 . Есть сведения, что и Th(IV) и U(IV) образуют положительно заряженные комплексы, но не образуют комплексов с 5 или с большим числом фторидных ионов. Например, Маквуд [176] обнаружил, что UF_4 можно растворять в растворах UCl_4 при избытке фтора по сравнению с U(IV) в отношении около 1,6. Спектрограмма такого раствора оказалась подобной спектрограмме раствора UCl_4 с той разницей, что максимум пика оказался смещенным в сторону более коротких длин волн. Эти результаты были подтверждены работой Гроппа и Никольса [46], которые также нашли, что UF_4 не растворяется в избытке фторида, но растворим в растворах UCl_4 или $\text{U(SO}_4)_2$. Доджен и Роллефсон [177, 178] исследовали фторидные комплексы Th(IV) в перхлоратных растворах при ионной силе 0,5. Они определили константы для реакций



которые соответственно оказались равными $4,5 \cdot 10^4$; $6,49 \cdot 10^2$ и 31,6. Подобные же значения для констант были сообщены Дэем и Стаугтоном [170]. Поэтому поведение Th(IV) и Pu(IV) в отношении образования фторидных комплексов представляется аналогичным, хотя приведенные

значения констант не обнаруживают тенденции к большему комплексообразованию с уменьшением радиусов от Th(IV) до Pu(IV). Значительно более прочные комплексы образуются с гидратированными ионами Zr^{4+} [57]. Для реакций, аналогичных реакциям (45), (46) и (47), Конник и Мак-Ви [33] нашли соответственно значения $K_1 = 6,3 \cdot 10^5$, $K_2 = 2,10 \cdot 10^4$ и $K_3 = 6,7 \cdot 10^2$.

Ацетатные комплексы. Добавление избытка ацетата натрия к раствору Pu(IV) вызывает изменение окраски от зеленой или коричневой до

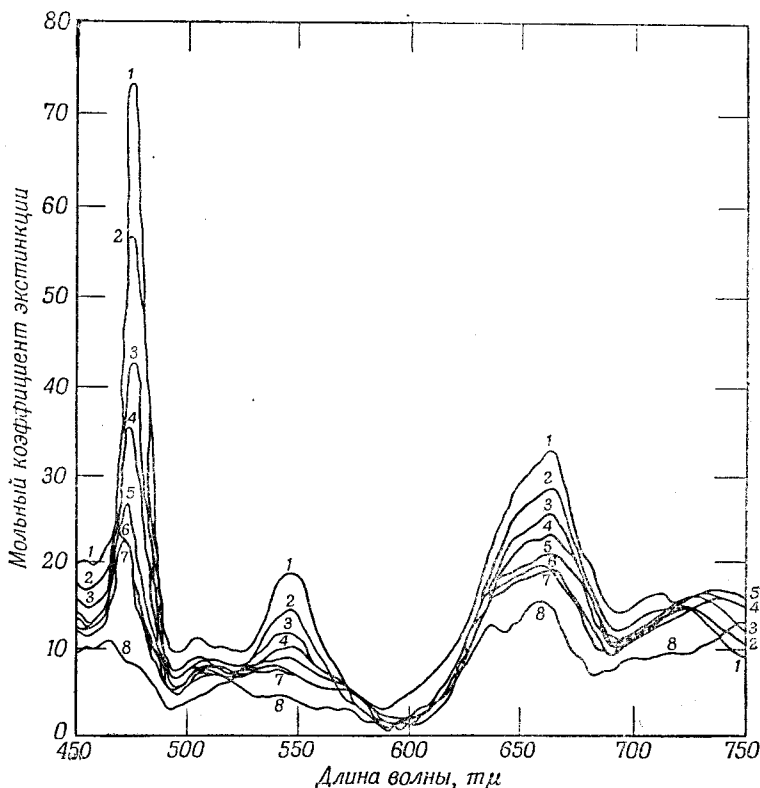
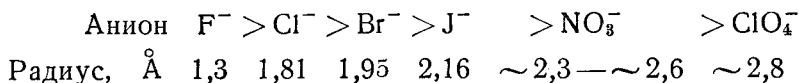


Рис. 38. Спектр поглощения Pu(IV) в 1M растворе HNO_3 при различных концентрациях HF.

1—0,00659 M Pu, 0,0 M HF; 2—0,00688 M Pu, 0,00322 M HF; 3—0,00684 M Pu, 0,00645 M HF; 4—0,00566 M Pu, 0,00805 M HF; 5—0,00549 M Pu, 0,0201 M HF; 6—0,00707 M Pu, 0,0403 M HF; 7—0,00631 M Pu, 0,0886 M HF; 8—0,00187 M Pu, 1,10 M HF.

багряно-оранжевой. Концентрированный раствор (больше чем 0,1 M) этого ацетатного комплекса Pu(IV) оказывается неустойчивым, так как при стоянии в течение некоторого времени из него медленно выделяется розовый осадок, вероятно, основного ацетата [150]. Перенос током (см. табл. 55) указывает на существование ацетатного анионного комплекса Pu(IV). В растворе этот комплекс (или комплексы) имеет своеобразный спектр поглощения, который характеризуется увеличением поглощения для длин волн короче 440 mμ и полосами при 458, 512, 554, 660, 692, 760, 795, 830 и 910 mμ ([179] и рис. 39). Исследования 1—5 M ацетата натрия показывают, что при более высоких pH и концентрациях ацетата спектры подобны. Полосы поглощения в спектрах, как сообщалось [180], лежат при 456, 510, 552, 655, 686, 790, 820, 905 и 1090 mμ.

Относительное стремление к комплексообразованию у одновалентных анионов. Интересно распространить обычные построения о влиянии размера, заряда и структуры ионов на склонность к комплексообразованию и на соображения о соответствии между этими факторами и относительной склонностью одновалентных ионов образовывать комплексы с $Pu(III)$ и $Pu(IV)$. Если исходить только из ионных радиусов, то порядок, в котором нужно расположить одновалентные ионы, должен соответствовать возрастанию ионных радиусов:



Ионные радиусы, приведенные для F^- , Cl^- , Br^- и J^- , взяты у Паулинга [181], а для ионов NO_3^- и ClO_4^- — у Уэллса [182]. Однако в фактически наблюдаемой последовательности место $NO_3^- > Cl^-$, т. е. ионы нитрата ведут себя так, как если бы радиус был значительно меньше

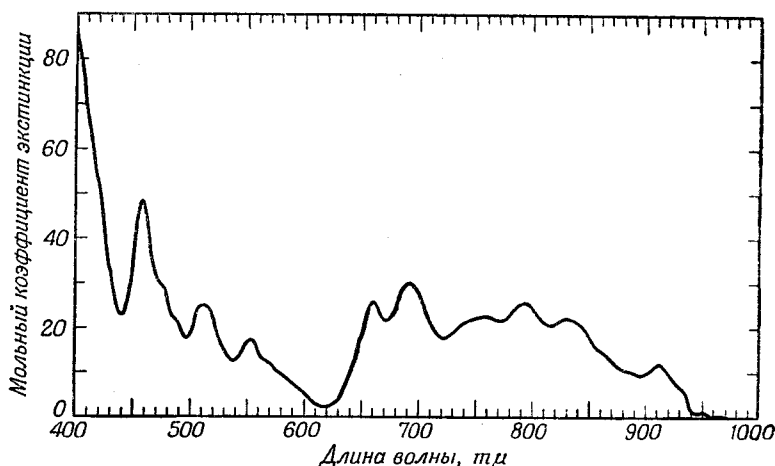
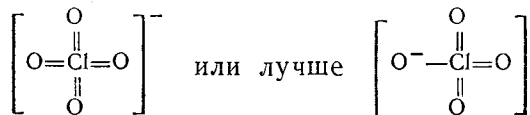


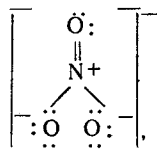
Рис. 39. Спектр поглощения $Pu(IV)$ в 1,1 М CH_3COOH , 0,06 М CH_3COONa и 1,1 М $NaNO_3$ при $pH \sim 3,5$.

геометрического ионного радиуса. С другой стороны, ионы перхлората ведут себя так, как и можно было ожидать, и обладают если не полным отсутствием стремления, то слабым стремлением к комплексообразованию. Различие в поведении ионов нитрата и перхлората можно понять, если рассмотреть данные, относящиеся к их структуре. Например, ионы перхлората обладают тетраэдрической структурой, а связи $Cl-O$ имеют характер двойной ковалентной связи [183]. Следовательно, перхлоратные ионы, которые можно представить такой структурной формулой

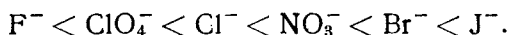


нелегко поляризуются и ведут себя так, как если бы этот один заряд был «размазан» по всему иону. Поэтому ион имеет большой «эффективный» радиус. С другой стороны, нитратный ион является копланарным ионом, связь $N-O$ у которого носит частично ионный характер [184].

Вследствие такой структуры, которая может быть представлена формулой

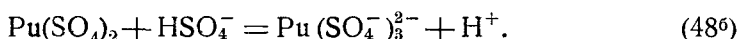
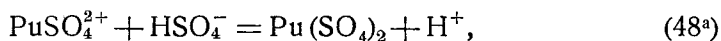
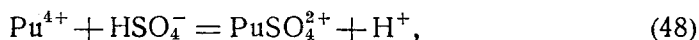


нитратный ион сильно поляризован, что подтверждается большими молярными преломлением и рассеянием [185] и обладает эффективным радиусом, меньшим чем геометрический, вследствие того что большой отрицательный заряд располагается на ионах кислорода. Порядок поляризуемости может быть представлен так:



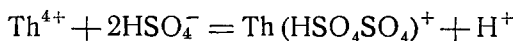
Поэтому удовлетворительное объяснение несомненно аномального поведения нитратных ионов может быть дано на основе рассмотрения его структуры и вытекающей из нее большой поляризуемости.

Сульфатные комплексы. Значительное изменение потенциала пары Pu(III) — Pu(IV) от $-0,966$ в 1 M HCl до $-0,75$ в $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$, так же как заметные изменения спектров [155, 186] (см. рис. 38 и 39) указывают на сильное комплексообразование между Pu(IV) и сульфатом. Измерения переноса током в смешанных растворах $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (Эймс и Хиндмен) подтвердили, что при концентрациях серной кислоты до 1 M (см. табл. 55 и 56) образуется анионный комплекс Pu(IV). Производилось сопоставление спектров поглощения и измерений переноса током с целью показать, что в этих смешанных растворах $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ происходит последовательное образование ионов PuSO_4^{2+} , $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Pu}(\text{SO}_4)_3^{2-}$. Для смешанных растворов $2,3\text{ M}$ кислот были вычислены (Салливан, Эймс и Хиндмен) константы для последовательного ряда реакций:



Первая константа была также вычислена по потенциометрическим данным. Эти данные приведены в табл. 60.

Наличие дальнейших изменений в спектрах поглощения при больших концентрациях серной кислоты (рис. 40 и 41), вероятно, указывает на образование комплексов, содержащих HSO_4^- или H_2SO_4 . Зеброски, Альтер и Нейман [160] сообщили о таком комплексе у Th^{4+} и дали для его образования



константу $K \simeq 800$ при 25° и $\mu = 2,0$.

Существуют качественные спектрофотометрические доказательства образования сульфатных комплексов у U(IV) и Np(IV) [46, 188]. Количественные данные получены для U(IV) методом экстракции в тиофенкарбонилтрифторацетон [52]. Эти данные вместе с данными для Zr(IV) приведены в табл. 60. Поведение Ce(IV) также представляет определенный интерес. Недавно были определены константы для последовательно образующихся комплексов [187].

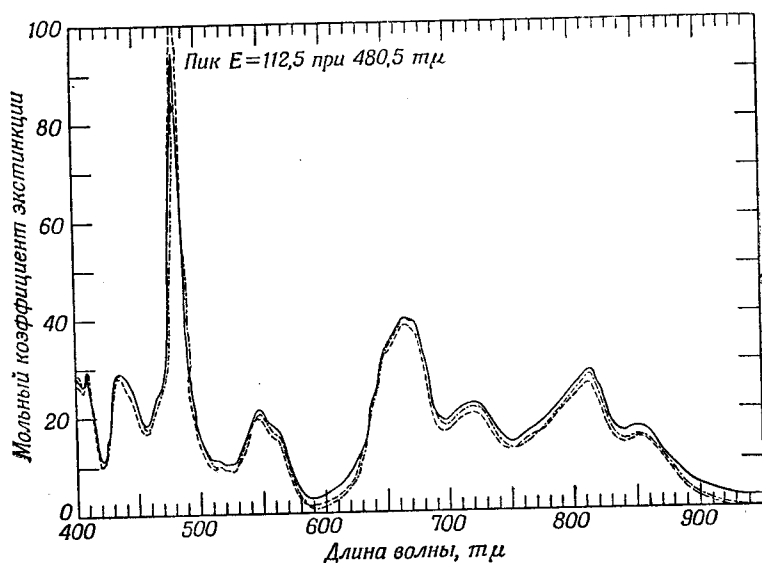
Таблица 60

Свободная энергия образования сульфатных комплексов четырехзарядных положительных ионов

Реакция	$-\Delta\bar{F}_{\text{ассоц}}, \text{ ккал}$				
	Zr(IV) ^а	U ⁴⁺ ^б	Pu ⁴⁺	Th ⁴⁺ ^в	Ce ⁴⁺ ^г
$M^{4+} + \text{HSO}_4^- = \text{MSO}_4^{2+} + \text{H}^+ \dots$	3,63	3,49	3,91 ^д 4,15 ^е	3,00	4,33
$\text{MSO}_4^{2+} + \text{HSO}_4^- = \text{M}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}^+$	2,35	2,55	2,93 ^д	1,71	3,14
$\text{M}(\text{SO}_4)_2 + \text{HSO}_4^- = \text{M}(\text{SO}_4)_3^{2-} + \text{H}^+$	0,0	—	0,95 ^д	—	1,77

^а 2,00 M H⁺, ClO₄⁻, $\mu = 2,00$ [57].^б 2,00 M H⁺, ClO₄⁻, $\mu = 2,00$ [52].^в 2,00 M H⁺, ClO₄⁻, $\mu = 2,00$ [160].^г 2,00 M H⁺, ClO₄⁻, $\mu = 2,00$ [187].^д 2,33 M H⁺, Cl⁻, $\mu = 2,33$ (Эймс, Салливан и Хиндмен).^е 1,00 M H⁺, ClO₄⁻, $\mu = 1,00$ [23].

Сульфитные комплексы. Геккерман и Ватт [149] сообщили о существовании сульфитных комплексов Pu(IV). Их доказательства основываются на следующих наблюдениях. Перекись плутония (IV) легко растворима без выделения газа в водном растворе сернистокислового аммония

Рис. 40. Спектр поглощения Pu(IV) в H₂SO₄.

— 0,1 M H₂SO₄; — — — 0,5 M H₂SO₄;
 - · - · 1,0 M H₂SO₄.

при комнатной температуре. В образовавшихся растворах устойчивым является степень окисления 4+ при pH в пределах 4—7 и концентрациях (NH₄)₂SO₃ 0,2—0,4 M. Спектры поглощения нейтральных растворов

$Pu(IV)$ в $(NH_4)_2SO_3$ характеризуются большим поглощением для длин волн, меньших чем 500 $m\mu$, и ясно выраженной полосой поглощения около 670 $m\mu$ ($E = 46$) в 2 М $(NH_4)_2SO_3$; эта полоса в 2 М $(NH_4)_2SO_3$ * замещается полосами около 655 и 680 $m\mu$. Эти данные приводят к таким выводам: 1) $Pu(IV)$ в растворах $(NH_4)_2SO_3$ присутствует в виде комплексного сульфитного иона; 2) влияние концентрации сульфита на спектр поглощения указывает, что, вероятно, существует, по крайней мере, два сульфитных комплекса и 3) сульфитный комплекс (или комплексы) прочнее, чем комплексы $Pu(IV)$ с Cl^- или SO_4^{2-} , но слабее, чем комплексы $Pu(IV)$ с CO_3^{4-} или с цитратом.

Отсутствуют данные об образовании сульфитных комплексов с другими четырехзарядными ионами.

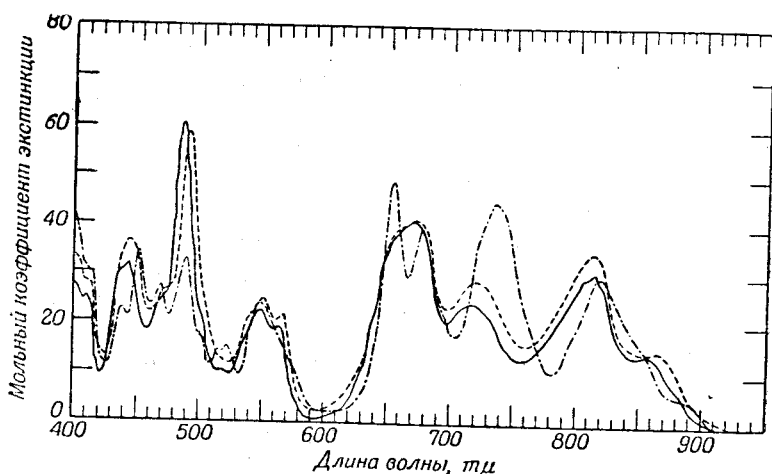


Рис. 41. Спектр поглощения $Pu(IV)$ в H_2SO_4 .

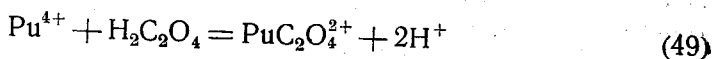
— 4,6 М H_2SO_4 ; — — 9,2 М H_2SO_4 ;

— · — 16,4 М H_2SO_4 .

Оксалатные комплексы. О существовании оксалатных комплексов свидетельствует ряд наблюдений. Установлено, что растворимость оксалата $Pu(IV)$ заметно повышается в растворах оксалата калия или при увеличении концентрации щавелевой кислоты в смешанных растворах $HNO_3-H_2C_2O_4$ [189, 190]. Полярографические измерения потенциалов также указывают на сильное комплексообразование $Pu(IV)$ с оксалатом [173].

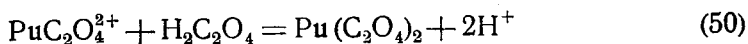
Комбинированием спектрометрии с измерением потенциалов и растворимости [191, 192] были получены доказательства образования ионов $PuC_2O_4^{2+}$, $Pu(C_2O_4)_2$ и $Pu(C_2O_4)_3^{2-}$ и оценены соответствующие константы устойчивости.

Для реакции

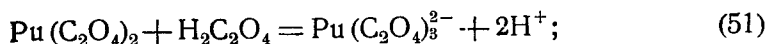


* В оригинале допущена ошибка, которую, однако, нельзя исправить, так как первоисточник, на который ссылается автор и откуда можно было бы узнать, при какой концентрации $(NH_4)_2SO_3$ происходит указанное изменение спектра, не относится к общедоступным изданиям. По контексту можно предположить, что замена одной полосы двумя происходит при концентрации $(NH_4)_2SO_3$, большей чем 2 М. — Прим. ред.

в 0,5 М растворе HCl была определена константа равновесия, оказавшаяся равной $8 \cdot 10^3$. Были определены константы для последовательных реакций в 0,75 М растворах HNO₃:



и



константы эти найдены равными соответственно 965 и 25,1. Спектральные изменения, связанные с образованием этих комплексов, сведены в табл. 61. Дальнейшее смещение главной полосы поглощения ионов $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ в растворе оксалата аммония указывает на образование ионов $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$.

Таблица 61

Влияние увеличения концентрации оксалатных ионов на спектр плутония (IV) в 1 М HNO₃

Длина волны, мμ	Примечания
477,5	Характеризует образование $\text{PuC}_2\text{O}_4^{2+}$
488	
490	
492	Характеризует образование $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ Спектр удается наблюдать потому, что скорость осаждения твердого $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ очень мала
494	При концентрациях оксалата, для которых данные по растворимости указывают на преобладание в растворе ионов $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ При растворении $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,3 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ характеризует образование $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ (?)

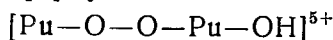
Мур [193] сообщил, что спектр поглощения 0,005 М по Pu(IV) раствора оксалатного комплекса при pH 3,6 и концентрации щавелево-кислого калия 0,75 М подобен спектру поглощения Pu(IV) в азотной кислоте, за исключением большего поглощения для всех полос и смещения полос в сторону более длинных волн. Он сообщил о максимумах, расположенных около 442, 494, 550, 657, 680, 712, 810, 865 и 1070 мμ. На основании данных Риса [192] можно сделать вывод, что наиболее вероятно форма ионов $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$.

Хотя и имеются некоторые доказательства образования комплексных оксалатных ионов U(IV), Th(IV) и Np(IV), но они настолько скудны, что не представляют ценности для сравнения.

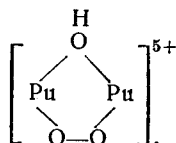
Карбонатные комплексы. Доказательства существования карбонатных комплексов Pu(IV) имеют по преимуществу качественный характер. Краус [194] нашел, что растворимость гидроокиси Pu(IV) проходит через минимум при pH около 6, и указал, что возрастание растворимости в щелочном растворе может быть связано с образованием карбонатного комплекса Pu(IV). Определенное доказательство образования карбонатного комплекса вытекает из растворимости Pu(IV) в крепких карбонатных растворах (34—45% K₂CO₃), причем этим растворам присущи характерные спектры поглощения. Фриз [195], например, исследовал спектр раствора 0,0047 М по Pu(IV) и 34%-ного по карбонату и нашел большее поглощение ниже 400 мμ, смещение полосы в области 470—486 мμ, резко

выраженной в растворах хлорной кислоты, а также исчезновение полос Pu^{4+} в области 544 и 800 $m\mu$ и возникновение новых полос около длин волн 660 и 705 $m\mu$. О подобных наблюдениях сообщили также другие исследователи [196, 197].

Пероксидные комплексы. На наличие пероксидных комплексов плутония впервые указало изменение цвета, наблюдаемое в плутониевых растворах, содержащих перекись водорода [198]. С тех пор накопились доказательства, что изменения цвета, особенно появление красной окраски в растворе плутония, связаны с образованием пероксидных комплексов $Pu(IV)$ (сравни [199]). Спектрофотометрические исследования [199] показали, что яркочерный раствор характеризуется спектром поглощения, имеющим плато от 400 до 600 $m\mu$, за исключением резко выраженной полосы около 505 $m\mu$. Тщательные потенциометрические и спектрофотометрические работы показали, что $Pu(IV)$ образует, по крайней мере, два пероксидных комплекса [201]. Первый из этих комплексов коричневого цвета и содержит два атома плутония и одну перекисную группу. Имеются также данные, свидетельствующие о том, что этот комплекс содержит, по крайней мере, одну гидроксильную группу и ему соответствует одна из двух возможных формул:



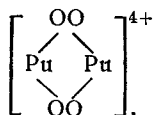
или



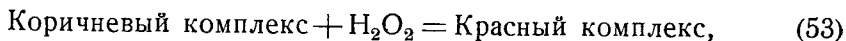
Была вычислена константа ассоциации

$$K_1 = \frac{[Pu-O-O-Pu]}{[Pu^{4+}]^2 [H_2O_2]} \quad (52)$$

для 0,5 М раствора HCl, которая оказалась равной $7,0 \cdot 10^7$. Комплексу красноватого цвета может быть приписана либо формула



либо $[HO-Pu-OO-Pu-OOH]^{4+}$. Была найдена константа ассоциации в 0,5 М HCl при 25° для равновесия



которая оказалась равной 145. Исследуя реакцию при разной кислотности, можно было показать, что равновесие зависит от первой степени концентрации ионов водорода, что соответствует образованию одного иона H^+ в правой части равенства. Спектр поглощения красного комплекса до некоторой степени подобен спектру коричневого комплекса. Наиболее заметные различия заключаются в смещении главной фиолетовой полосы поглощения к 510 $m\mu$ и в общем возрастании поглощения. Спектры поглощения этих двух комплексов представлены на рис. 42.

Особенный интерес представляет то, что не было найдено доказательств существования пероксидных комплексов с одним атомом плутония. Известно, что добавление $Zr(IV)$ к раствору, содержащему пероксидные комплексы $Pu(IV)$, приводит к изменению спектральной харак-

теристики, свидетельствующему об образовании смешанных комплексов $\text{Pu(IV)}-\text{Zr(IV)}$ [202].

Фосфатные комплексы. О'Коннор установил [203], что с ростом концентрации фосфорной кислоты в смешанных растворах $\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$ возрастает растворимость фосфата Pu(IV) , что указывает на образование комплексов Pu(IV) и фосфатными ионами. Тщательные измерения растворимости соли $\text{Pu(HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, проведенные Кингом [204], подтвердили факт образования фосфатных комплексов Pu(IV) . Кинг нашел, что для растворимости при концентрации водородных ионов 2,08 и 0,832 М (число ионов NO_3^- постоянно) простейшая комбинация ионов, приводящая к удовлетворительному согласию между экспериментальными данными и вычисленной кривой, являются комплексы, содержащие одну, две

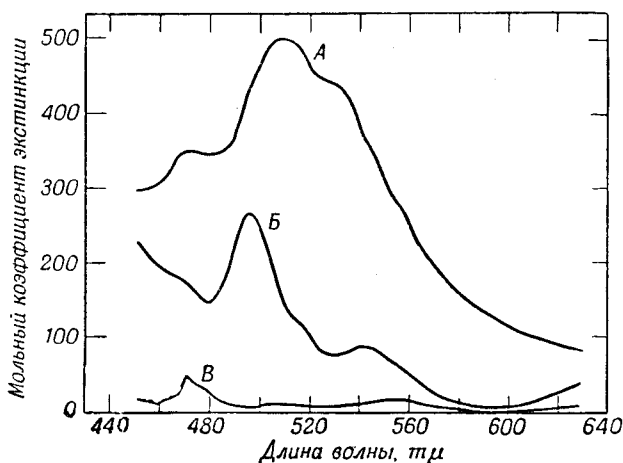
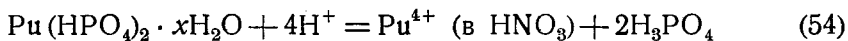


Рис. 42. Спектр поглощения пероксидных комплексов Pu(IV) .

А — красный комплекс; Б — коричневый комплекс; В — Pu(IV) .

и четыре фосфатные группы на атом плутония или одну, три и пять фосфатных групп на атом плутония. Как указывает Кинг, правильным является предположение об образовании всех промежуточных ионов. Это не противоречит экспериментальным данным.

Кинг также установил, что для реакции



зависимость от концентрации водородных ионов должна входить в более высокой степени, чем четвертая, если не вводить некоторых приближенных поправок для компенсации изменения коэффициента активности при переходе от раствора азотной кислоты к раствору $\text{NaNO}_3-\text{HNO}_3^*$. Если ввести эти приближенные поправки, то можно сделать вывод, что комплексы, содержащие несколько фосфатных групп, имеют больше 2 водородных ионов на 1 фосфатную группу (т. е. $n > 2$). Дополнительное подтверждение такого заключения вытекает из наблюдений Диксона и Мак-Лейна [133], что в 2 М HClO_4 и 1,2 М H_3PO_4 преобладающим видом ионов являются положительнозарядные (см. табл. 55). Вычисления, про-

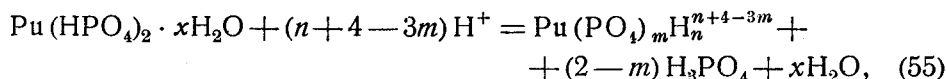
* Ионы Pu^{4+} при этих концентрациях нитрата, вероятно, находятся главным образом в форме PuNO_3^{3+} (см. стр. 283 и сл.), но это не должно повлиять на доводы относительно числа фосфатных ионов, связанных с ионом Pu(IV) .

веденные без учета указанных выше поправок на коэффициент активности, показывают, что первая присоединенная фосфатная группа содержит три иона водорода, тогда как последующие фосфатные группы содержат приблизительно 2 водородных иона на 1 фосфатную группу. Кинг отметил, что такой результат представляется невероятным, так как силы, стремящиеся оторвать водородный ион от фосфата, должны быть максимальными для первой фосфатной группы, присоединенной к плутонию. Полуколичественная оценка константы ионизации для водородного иона может быть произведена при помощи эмпирической формулы Рикчи и для случая, когда реакция происходит между ионом металла с формальным зарядом A^+ и анионом типа HSO_4^- , $H_2C_2O_4$ и H_3PO_4 . Для кислоты H_aMO_b (комплекс PuH_aMO_b) она имеет вид

$$pK = 8,0 - m(9,0) + n(4,0),$$

где m — формальный заряд M (в случае комплекса металла, m — сумма формальных зарядов иона металла и центрального иона в анионе), а n , равное $b - a$, — число негидроксильных атомов кислорода. Однако если ввести грубые поправки на изменение коэффициентов активности, противоречие устраняется и оказывается, что первый фосфатный комплекс содержит меньше водородных ионов на фосфатную группу, чем комплексы более высокого порядка. Как показывают данные по переносу током и растворимости, все эти ионы должны иметь положительный заряд.

Кинг для случая постоянной кислотности вычислил константу для реакции



где $m = 0, 1, 2, \dots$, а $n = 0, 1, 2, \dots, 3m$. Если записать выражение для константы равновесия, соответствующее реакции (55)

$$K_m = \frac{[Pu(PO_4)_m H_n^{n+4-3m}] [H_3PO_4]^{2-m}}{[H^+]^{n+4-3m}},$$

то для случая постоянной кислотности получим

$$K' = K_m [H^+]^{n+4-3m} = [Pu(PO_4)_m H_n^{n+4-3m}] [H_3PO_4]^{2-m}. \quad (56)$$

Константы для уравнения (56) приведены в табл. 62.

Таблица 62

Константы равновесия для реакций образования различных комплексных ионов с участием $Pu(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$

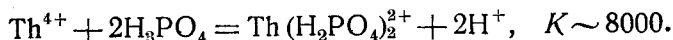
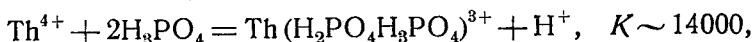
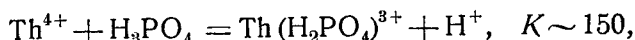
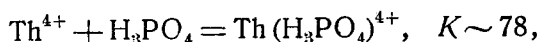
2,08 M HNO_3^a	0,832 M HNO_3^a	2,08 M HNO_3^b	0,832 M HNO_3^b
K_0 $3,5 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$6,8 \cdot 10^{-10}$
K_1 $5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
K_2 $3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0	0
K_3 0	0	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$
K_4 $5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0	0
K_5 0	0	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$

^a Предполагается, что в комплекс входит 0, 1, 2 и 4 фосфатных иона на 1 ион $Pu(IV)$.

^b Предполагается, что в комплекс входит 0, 1, 3, 5 фосфатных ионов на 1 ион $Pu(IV)$.

Эти два ряда значений констант в равной степени согласуются с данными, приведенными выше. В действительности, вероятно, дело обстоит таким образом, что существуют все комплексы, начиная с комплексов, содержащих 1 фосфатную группу на 1 атом плутония, до комплексов, содержащих, по крайней мере, 5 фосфатных групп на 1 атом плутония. Константы равновесия настолько близки, что трудно найти однозначное решение.

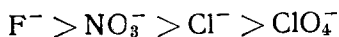
Интересно отметить, что поведение Th^{4+} при ионной силе 2,0 в фосфатных растворах при экстракции может быть объяснено на основе следующих реакций [160]:



Цитратные комплексы. Имеются сообщения [206] о комплексе (или комплексах) $\text{Pu}(\text{IV})$ с цитратом, спектр поглощения которого характеризуется полосами поглощения в областях длин волн: 444, 476, 496, 550—563, 657, 687, 739, 815 и 870 мμ. Исследование ионообмена [207] на смоле амберлит IR-1, показало, что $\text{Pu}(\text{IV})$ начинает заметно образовывать комплексы (в 0,05 М лимонной кислоте) при pH, равном 1,2. Авторы указанной работы установили, что в 0,05 М лимонной кислоте при pH, равном 2,0, около 50% всего $\text{Pu}(\text{IV})$ находится в виде комплексных ионов. Образующиеся комплексы, повидимому, нейтральны или заряжены отрицательно.

Относительная склонность к комплексообразованию у многовалентных анионов. Было бы желательно приведенные выше (см. стр. 288 и сл.) доводы (о влиянии размеров, заряда и структуры одновалентных анионов на силу комплексообразования) перенести на соображения о важности тех же факторов для многовалентных анионов, но данные о них, к сожалению, настолько неполны и отрывочны, что не дают возможности обсудить этот вопрос. Однако если применить рассмотренную на стр. 255 концепцию Льюиса относительно кислотности в самом широком смысле (т. е. рассматривать в качестве кислот все вещества, способные принимать электроны, и в качестве оснований все вещества, способные отдавать электроны), можно провести качественные сравнения, так как должно быть соответствие между стремлением аниона (т. е. основания) реагировать с ионом водорода и стремлением этого аниона реагировать с ионом металла (т. е. с кислотой). В табл. 63 приведены константы диссоциации различных кислот, дающих одновалентные анионы, а в табл. 64 приведены константы диссоциации кислот, дающих многовалентные анионы.

Сопоставление данных табл. 63 с данными предыдущих разделов показывает, что имеется положительное соответствие между силой водородных кислот и силой комплексных ионов, образованных $\text{Pu}(\text{IV})$ и анионами водородных кислот. Например, расположение анионов в порядке убывания склонности к взаимодействию с ионами водорода



соответствует также порядку убывания склонности к образованию комплексных ионов с $\text{Pu}(\text{IV})$.

Анализ данных табл. 63 и 64 приводит также к другим интересным сопоставлениям. Например, двухвалентные анионы в отношении их стрем-

Таблица 63

Первые константы диссоциации кислот

Кислота	Константа диссоциации	Литература
$C_2H_4O_2$	$1,754 \cdot 10^{-5}$	208
HF	$2,4 \cdot 10^{-4}$	209
H_3Cit^a	$8,77 \cdot 10^{-4}$	210
H_3PO_4	$7,546 \cdot 10^{-3}$	208
H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-2}$	211
H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	208
$H_2C_2O_4$	$5,376 \cdot 10^{-2}$	212
HNO_3	21	213—215
HCl	>50	214, 215
H_2SO_4	>50	215
$HClO_4$	$\gg 100$	214—216

^a Лимонная кислота.

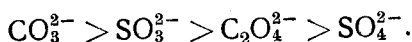
Таблица 64

Вторая и третья константы диссоциации

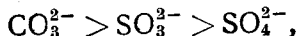
Кислота	Константа диссоциации	Литература
HCO_3^-	$4,6 \cdot 10^{-11}$	208
$H_2PO_4^-$	$6,226 \cdot 10^{-8}$	208
HSO_3^-	$6,4 \cdot 10^{-8}$	208
H_2Cit^{-a}	$1,74 \cdot 10^{-5}$	210
$HC_2O_4^-$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	208
HSO_4^-	$1,01 \cdot 10^{-2}$	208
HPO_4^{2-}	$3,6 \cdot 10^{-13}$	217
$HCit^{2-a}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	210

^a Анионы лимонной кислоты

ления к образованию комплексных ионов с Pu(IV) следует расположить в таком порядке:



Качественные наблюдения дали следующий порядок:



а количественно установлено, что ион оксалата является более сильным комплексообразователем, чем ион сульфата; следовательно, порядок, предсказанный по таблице, вероятно, является правильным. Отмечено также, что серная кислота — сильная кислота, и, следовательно, можно ожидать, что ион HSO_4^- , будучи слабым основанием, способен образовывать комплексы лишь при больших концентрациях анионов. Это наблюдение должно быть в согласии с теми фактами, которые свидетельствуют об образовании комплексов с ионами SO_4^{2-} в разбавленных растворах серной кислоты и других комплексов, вероятно, с ионами HSO_4^- или с серной кислотой при больших концентрациях кислоты. Можно также отметить, что вполне понятным представляется участие ионов $H_2PO_4^-$ в образовании комплексов с Pu(IV) ввиду их большого сродства к ионам водорода.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ ПЛУТОНИЯ (V)

Нет никаких доказательств образования комплексных ионов плутония (V) в растворах с каким-либо из исследованных анионов.

В растворах 1 M $NaClO_4$, 1—10 M NH_4NO_3 и 1—8 M NH_4Cl спектры поглощения Pu(V) почти одинаковы [218]. Если допустить, что образование комплексов сопровождается изменением спектров, то эти факты показывают, что плутоний (V) обладает незначительной способностью (если вообще ею обладает) к комплексообразованию с NO_3^- или Cl^- , даже при больших концентрациях этих ионов.

Найдено, что спектр Pu(V) не изменяется при воздействии перекиси водорода [219]. Спектр Pu(V) изображен на рис. 43.

Спектрофотометрические исследования поведения ионов NpO_2^+ [220] в растворах хлорной, соляной, азотной и серной кислот также не обнаружили ни малейших признаков образования комплексных ионов. Ионы

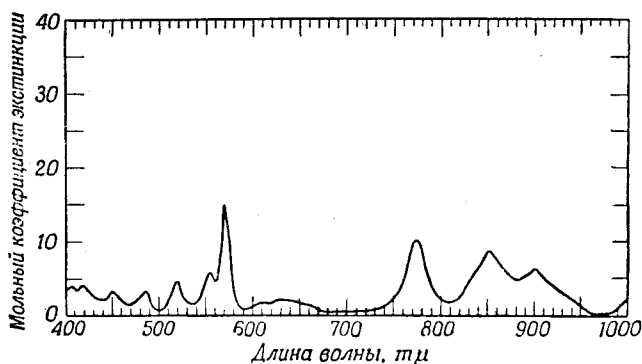


Рис. 43. Спектр поглощения Pu(V) в $1\text{ M NH}_4\text{Cl}$ и $0,03\text{ M ClO}_4^-$ при pH, равном 3,49.

со степенью окисления $5+$ обладают наименьшей склонностью к образованию комплексных ионов, по сравнению с любой другой степенью окисления этих элементов.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ ПЛУТОНИЯ (VI)

Относительно комплексов Pu(VI) имеется гораздо меньше сведений, чем относительно комплексов U(VI) . Кроме того, имеющиеся данные носят главным образом качественный характер.

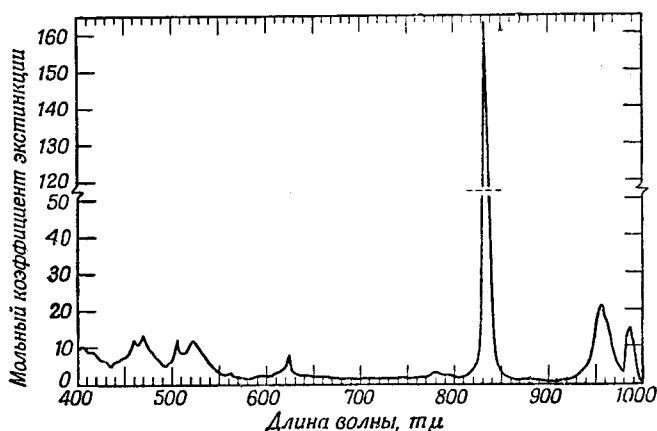


Рис. 44. Спектр поглощения Pu(VI) в $1,0\text{ M HClO}_4$.

Спектральные данные показывают, что при концентрациях хлорной кислоты, меньших чем $5,0\text{ M}$ (ср. стр. 266 и сл.), комплексов Pu(VI) с перхлоратом не образуется. Это наблюдение находится в согласии

с тем, что перхлорат также имеет небольшую склонность к образованию комплексов с Pu(III) и с Pu(IV). Спектральные изменения, возникающие при более высоких концентрациях хлорной кислоты, могут быть объяснены одной из следующих трех причин: 1) может происходить образование комплексов с участием ионов PuO_2^{2+} и ClO_4^- ; 2) может происходить дегидратация и 3) присоединение протона к ионной структуре плутонила может вызвать появление эквивалентного иона, например $\text{Pu}(\text{OH})_3^{3+}$. Спектр гидратированных ионов PuO_2^{2+} , приведенный на рис. 44, характеризуется полосами в области 459, 466, 505, 521, 624, 831, 957 и 987 $\text{m}\mu$. Положение этих полос, в частности полос в области 831, 957 и 987 $\text{m}\mu$, по данным разных исследователей, различно для сравнимых растворов. Это, возможно, объясняется различием в калибровке приборов.

Комплексы с одновалентными анионами. На основании спектрофотометрических исследований и измерений переноса током (табл. 65) были

Таблица 65

Влияние карбонатных ионов на растворимость и спектр плутония (VI)

Концентрация. <i>моли/л</i>		Растворимость Pu(VI), <i>мг/л</i>	Спектральные наблюдения
NaOH	K ₂ CO ₃		
5	0,000	117—123	Низкая оптическая плотность при наличии полос в области 458 и 630 $\text{m}\mu$, характерных для растворов Pu(VI) в NaOH
5	0,048	106	
5	0,094	99,7	
5	0,44	67,8	
5	0,80	143	
5	2,43	475	Более сильное поглощение в области 870 и 1020 $\text{m}\mu$. Обнаруживается более сильное поглощение в области длин волн 540, 600—630, 655 и 780 $\text{m}\mu$; две резкие полосы в области 876 и 1030 $\text{m}\mu$

получены безусловные доказательства комплексобразования Pu(VI) с ионами нитрата и хлора. Только одни данные спектрофотометрии не показывают образования фторидных комплексов с PuO_2^{2+} в кислых растворах.

Первые данные [221] об образовании комплексных ионов между PuO_2^{2+} и NO_3^- были получены при повышении концентрации азотной кислоты от 3,0 до 5,0 М. В 5,0 М HNO_3 появляется небольшая полоса поглощения около 819 $\text{m}\mu$. Эта полоса увеличивается по интенсивности с дальнейшим повышением концентрации кислоты. С ростом концентрации кислоты совпадает увеличение экстинкции для полосы 819 $\text{m}\mu$ и понижение экстинкции для полос 831, 957 и 987 $\text{m}\mu$. Спектрофотометрически обнаруживаются, по крайней мере, два комплекса более высокого порядка. С первым из них связано повышение экстинкции для полосы 819 $\text{m}\mu$. О наличии второго свидетельствует тот факт, что, как показывает простой расчет, в 14,6 М азотной кислоте молярная экстинкция для полосы 819 $\text{m}\mu$ меньше той, которую можно ожидать, зная отношение возрастания экстинкции для этой полосы к уменьшению экстинкции для полос 831, 957 и 987 $\text{m}\mu$. Если предположить, что в состав комплекса входит PuO_2^{2+} , то должно быть, по крайней мере, три нитратных комплекса, так как данные по электролитическому переносу табл. 57 показывают изменение знака ионов, причем в 14,6 М растворе кислоты преобладают отрица-

тельно заряженные комплексы. Если, кроме того, при большей концентрации кислоты происходит присоединение протона к радикалу PuO_2^{3+} , то увеличивается число комплексов, необходимых для того, чтобы объяснить изменения в поведении при электролитическом переносе.

Плутоний (VI) имеет большую склонность к комплексообразованию с ионами Cl^- , чем с ионами NO_3^- . Это подтверждается наличием определенных спектральных доказательств комплексообразования в 0,5 М HCl [222]. Повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону увеличения концентрации комплекса [140, 222]. Повышение концентрации соляной кислоты до 1,5 М также повышает концентрацию комплекса [140]. Температурный коэффициент этой реакции можно объяснить ранее рассмотренным (стр. 276 и сл.) аналогичным соотношением между ΔF , ΔS и ΔH . Противоречия при вычислении количества образовавшегося комплекса с повышением концентрации соляной кислоты от 0,2 до 1,5 М привели авторов [140] к мысли, что, вероятно, образуется комплекс с полосой поглощения, совпадающей с полосой поглощения 831 м μ иона PuO_2^{3+} . Данные по влиянию повышения концентрации соляной кислоты от 1,0 до 10,6 М на спектр Pu(VI) приведены в табл. 66 (Хиндмен и Эймс). Согласно измерениям переноса током, проведенным Мак-Лейном [134], миграция Pu(VI) минимальна в 6 М HCl , причем имеется очевидное преобладание отрицательно заряженных ионов (см. табл. 57).

Таблица 66

Влияние повышения концентрации соляной кислоты на спектр плутония (VI)

Концентрация HCl , моли/л	Положение главной полосы, м μ	Примечания
1,0	834	Асимметрия в направлении более длинных волн (836—839 м μ).
3,0	832, 841	Четкое разделение полос $\epsilon_{841} > \epsilon_{832}$
5,0	844	Два выступа: один со стороны коротких волн 832—836 м μ , второй — асимметрия пика со стороны коротких волн 842—846 м μ
7,0	850	Небольшой выступ, соответствующий области длин волн 832—838 м μ , расширение полосы в области 840—850 м μ ; третий выступ на красной стороне пика 852—853 м μ .
10,6	854	Выступ при длине волны 848 м μ .

Если считать, что преобладающий в разбавленных растворах соляной кислоты ион PuO_2^{3+} остается составной частью комплекса, то изменение поведения при переносе током может быть вызвано образованием, по крайней мере, трех хлоридных комплексов. По имеющимся спектральным данным, можно идентифицировать, по меньшей мере, три комплекса. Им соответствуют основные полосы поглощения, расположенные при 839 (841), 848, 854 м μ . Этими данными не исключается образование промежуточных комплексов с полосами поглощения в области 842—848 м μ . В действительности, наличие такого комплекса приведет к тому, что полосы 841 м μ и 848 м μ не будут разрешены при концентрациях, промежуточных между концентрациями, соответствующими преобладанию одной из этих полос. Здесь уместно отметить, что данные, приведенные Каша и

Шеллаином [140] для 1,5 М HCl при 70°, показывают асимметрию полосы хлоридного комплекса в области 840—850 мμ, что может быть связано с началом образования комплексов более высокого порядка.

В противоположность тому, что наблюдается в хлоридных растворах, прибавление плавиковой кислоты до 0,58 М к 0,5 М по HNO₃ раствору плутония (VI) не вызывает никаких заметных изменений в спектре поглощения, которые можно было бы связать с образованием комплексных ионов [223].

При сопоставлении поведения одновалентных ионов по их склонности к комплексообразованию с Pu(IV) и Pu(VI) обнаруживаются некоторые несомненные аномалии, которые следует рассмотреть. В первую очередь, трудно объяснить то, что ионы фтора явно не образуют комплексов с Pu(VI), хотя ионы хлора обладают большей (или несколько большей) склонностью к комплексообразованию с Pu(VI₂), чем с Pu(IV). Хотя поведение ионов в Cl⁻ находится в согласии с тем, что было отмечено в связи с гидролитическими свойствами ионов HO₂²⁺, а именно что они ведут себя подобно большому четырехкратно заряженному положительному иону (а не как двукратно заряженные положительные ионы), поведение ионов F⁻ определенно не находится в согласии с этой точкой зрения. Помимо того, имеются определенные данные, свидетельствующие о наличии прочных фторидных комплексов у ионов уранила [224]. Крайне желательны дальнейшие исследования с преимущественным использованием других методов, помимо спектрофотометрического, для внесения ясности в этот вопрос.

Другой очевидной аномалией является то, что ионы NO₃⁻ обладают меньшей способностью к образованию комплексов с Pu(VI), чем ионы Cl⁻, в то время как для Pu(IV) наблюдается обратный порядок. Однако это очевидное противоречие в поведении может иметь приемлемое объяснение. Возможно, что из-за больших размеров и структуры нитратных ионов возникают пространственные препятствия, связанные с тем, что атомы кислорода нитрата должны приблизиться вплотную к атомам кислорода плутонила. Это вызовет электростатическое отталкивание атомов кислорода, что и приведет к обратному порядку. Показано, что ионы уранила образуют слабые комплексы с нитратными ионами [225]. Оказалось, что при ионной силе 5,38 и 2,00 М концентрации H⁺ константа ассоциации для образования UO₂NO₃⁺ равна $0,21 \pm 0,01$. Согласно Арленду [226], слабые комплексы, образуемые с хлорными, бромными и нитратными ионами при 20° и μ, равным 1,0, имеют константы ассоциации соответственно 0,8; 0,5 и 0,5.

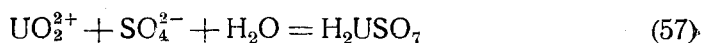
Комплексы с многовалентными анионами. Только для двух анионов с зарядом, большим 1, имеются явные доказательства образования комплексов с Pu(VI), а именно: для анионов SO₄³⁻ и CO₃³⁻; хотя, несомненно, комплексы образуются и со многими другими анионами.

Проведено спектрофотометрическое исследование Pu(VI) в растворах H₂SO₄ переменной концентрации от 0,1 до 15 М [221]. Даже в 0,1 М H₂SO₄ полоса поглощения PuO₂²⁺ в области 831 мμ смещалась настолько, что ее максимум оказался при 839 мμ. Наблюдалась некоторая асимметрия полосы со стороны более коротких длин волн (832—836 мμ). Это может указывать на неполное образование комплекса или на присутствие промежуточных комплексов, так как главная полоса в 1 М H₂SO₄ еще находится при 839 мμ. По данным переноса током, приведенным в табл. 57, ионы Pu в 1 М H₂SO₄ заряжены отрицательно. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты вызывает изменение спектра

подобно тому, как это наблюдается в растворах Pu(IV) . Повидимому, это связано с комплексами, в которых участвуют HSO_4^- и H_2SO_4 .

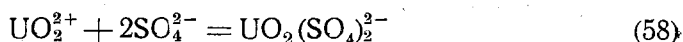
Изучение переноса током [137] также показало, что ионы Np(VI) в 1 М H_2SO_4 заряжены отрицательно. Измерения электродвижущей силы пары $\text{Np(V)}-\text{Np(VI)}$ подтвердили значительное образование комплексов Np(VI) с сульфатными ионами [135]. Были накоплены убедительные доказательства, что U(VI) также образует комплексы с сульфатными ионами [40]. В результате исследования равновесия [227] пероксидно-сульфатных систем в 0,5 М SO_4^{2-} были оценены константы, которые оказались следующими:

для реакции



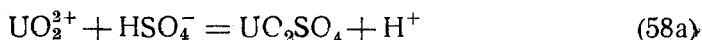
$$K' \approx 2,7 \cdot 10^3,$$

а для реакции



$$K \approx 2 \cdot 10^3.$$

Константа реакции



была определена при 25° спектрофотометрически [225] при ионной силе 3,48 и 2,00 М концентрации H^+ . Она оказалась равной $2,50 \pm 0,17$. Авторы указанной работы, исследовав влияние концентрации кислоты на количественный выход комплекса, показали, что формула этого комплекса UO_2SO_4 , а не $\text{UO}_2\text{HSO}_4^+$. Арленд [228] сообщил, что константа для реакции (58a) при 20° (когда $\mu = 1,0$) равна $4,2 \pm 0,8$. Согласно Арленду, образуются также комплексы $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ и $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Константы для этих реакций соответственно равны 0,58 и 0,59. Мур [229] сообщил, что 0,005 М раствор Pu(VI) в 45%-ном растворе K_2CO_3 имеет густую зеленую окраску. Для спектра этого раствора характерно большое поглощение для длин волн, меньших 500 мμ, и в области полос около 588 (главная), 800, 950 и 1080 мμ. Мур и Вернер [230] исследовали также изменения спектров в растворах Pu(VI) и растворимость гидроокиси Pu(VI) с изменением концентрации карбоната калия. Результаты их работы сведены в табл. 65. Мур установил [200], что он может воспроизвести кривую, полученную Муром и Вернером [230], прибавляя едкий натр к 0,005 М раствору Pu(VI) в 45%-ном K_2CO_3 . Результаты его работы приведены в табл. 67. Эти опыты подтверждают существование

Таблица 67

Влияние добавки едкого натра на спектр Pu(VI) в 45%-ном растворе K_2CO_3

Концентрация NaOH , моли/л	Спектральная кривая	Растворимость осадка, мг/л
0,05	Типичная для Pu(VI) в 45%-ном растворе K_2CO_3	>1000
0,10	» » Pu(VI) в 45%-ном растворе K_2CO_3	>1000
0,50	Пики: 540, 600—630, 655, 870, 1030 мμ.	127
1,0	» 540, 600—630, 655, 870, 1030 мμ.	232
3,0	» 540, 600—630, 655, 870, 1030 мμ.	546

карбонатного комплекса Рн(VI). Однако нет данных, которые позволили бы приписать этому комплексу определенную формулу. Известен также карбонатный комплекс U(VI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Cartledge G. H., J. Am. Chem. Soc., **50**, 2855, 2863 (1928).
2. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, p. 250, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944.
3. Hall N. F., Chem. Revs., **19**, 89 (1936).
4. Hall N. F., J. Chem. Education, **17**, 124 (1940).
5. Lewis G. N., J. Franklin Inst., **226**, 293 (1938).
6. Luder W. F., Chem. Revs., **27**, 547 (1940).
7. Усанович М. И., ЖОХ, **9**, 182, 1939.
8. Kasper J., Ph. D. thesis, The Johns Hopkins University, 1941.
9. Kossiakoff A., Harker D., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2047 (1938).
10. Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933).
11. Rice O. K., Electronic Structure and Chemical Binding, p. 429ff, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1940.
12. Debye P., Polar Molecules, Ch. 6, Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1929.
13. Moeller T., Kremers H. E., Chem. Revs., **37**, 97 (1945).
14. Zachariasen W. H., in Report MUC-JCW-223, Dec. 1944.
15. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, p. 346, 350, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944.
16. Zachariasen W. H., Report CK-1453, March 1944.
17. Kraus K. A., Dam J. R., Paper 4.14 of The Transuranium Elements Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
18. Lamb A. B., Jacques A. G., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1215 (1938).
19. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, p. 117, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944.
20. Altman D., Report RL-4.6.166, June 1943.
21. Moeller T., Kremers H. E., J. Phys. Chem., **48**, 395 (1944).
22. Hindman J. C., Paper of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
23. Rabideau S. W., Lemons J. F., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2895 (1951).
24. Kraus K. A., Nelson F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3901 (1950).
25. Rice O. K., Electronic Structure and Chemical Binding, p. 315, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1940.
26. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. Chem. Phys., **16**, 1 (1948).
27. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Paper 6.40 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
28. Westrum E. F., Report MUC-GTS-1808, June 27, 1945.
29. Westrum E. F., Report MUC-GTS-1999, Oct. 6, 1945.
30. Evans M. W., Report CN-3138, Aug. 1945, corrected by Brewer L., Bromley L., Fontana B. J., Gilles P. W., Lofgren N., Erratum to Report CN-3138, Oct. 1945.
31. Lohr H. R., Cunningham B. B., Report AECD-2902 (1950).
32. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. of Stand., Washington, D. C., June 30, 1949.
33. Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949).
34. Noyes A. A., Garner C. S., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1265 (1936).
35. Sherrill M. S., King C. B., Spooner R. C., J. Am. Chem. Soc., **65**, 170 (1943).
36. Kraus K. A., Report Mon-N-103 (CN), Apr. 1946.
37. Hardwick T. J., Robertson E., Can. J. Chem., **29**, 818 (1951).
38. Nichols A. R., Jr., Report RL-4.7.600, Part B, Aug. 1944.
39. Lawrence R. W., J. Am. Chem. Soc., **56**, 776 (1934).
40. Klotz I. M., Uranium Ions in Solution, Ch. 17 of The Chemistry of Uranium, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 5, Part II, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, готовится к печати.
41. Selwood P. W., quoted by Klotz I. M., Uranium Ions in Solution, Ch. 17 of The Chemistry of Uranium, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 5, Part II, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, готовится к печати.
42. Harris W. E., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1484 (1945).
43. Kritchevsky E. S., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2096 (1949).
44. Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report CC-3234, Sept. 1945.

45. Allen M. B., Report RL-4.6.286, July 1944.
46. Gropp C., Nichols A. R., Jr., Report RL-4.6.297, Aug. 1945.
47. Nichols A. R., Jr., Report RL-4.6.268, June 1944.
48. Nichols A. R., Jr., Report RL-4.7.600, Part B, Aug. 1944, p. 3.
49. Allen M. B., Report RL-4.7.600, Part G, Aug. 1944, p. 3.
50. King E. L., Reports REC-35, Nov. 17, 1945; MB-273, July, 1946.
51. Rona E., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4339 (1950).
52. Betts R. H., Leigh R. M., Can. J. Research, **B28**, 514 (1950).
53. Britton H. T. S., Hydrogen Ions, vol. II, p. 79, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1942.
54. Baldwin R. R., Report CK-1498, May 1944.
55. Hein R. E., Wright J. M., Voigt A. F., Report CK-1526, March 1944.
56. Kraus K. A., Report CK-1371, March 1944.
57. Connick R. E., McVey W. H., Report UCRL-70, March 1948.
58. Kraus K. A., Report CK-1587, May 1944.
59. Kraus K. A., Report CN-1702, June 1944.
60. Kraus K. A., Report CN-1764, July 1944.
61. Werner L. B., Moore G. E., Report CN-1844, July 1944.
62. Werner L. B., Report CN-2214, May 1945.
63. Kraus K. A., Rose D. G., Report CL-P-414, May 15, 1945.
64. McLane C. K., Report CN-1948, Aug., 1944.
65. Werner L. B., Report CN-1884, Aug., 1944.
66. Spector L., Report CL-P-404, Apr. 15, 1945.
67. Werner L. B., Report CN-2034, Sept. 15, 1944, p. 5.
8. Carniglia S. C., Paper 4.13 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CN-2330, Nov. 1944.
69. Kraus K. A., Report CN-2289, Nov. 1944.
70. Gevantman L. H., Kraus K. A., Report Mon-N-80, May 1946.
71. Rose D. G., Report CN-2807, Apr. 1945.
72. Kraus K. A., Hindman J. C., Report CN-1948, Aug., 1944.
73. Werner L. B., Report CN-2034, Sept. 1944.
74. Werner L. B., Report CL-P-327, Sept. 15, 1944.
75. Schubert J., Richter J. W., Conn E. C., Brosi A. C., Leslie W. B., Boyd C. E., Report CN-2197, Dec. 1944.
76. Fankuchen I., Z. Krist., **94**, 212 (1936).
77. Zachariasen W. H., Report CN-1367, Febr. 1944.
78. Conn G. K. T., Wu C. K., Trans. Faraday Soc., **34**, 1483 (1938).
79. Satyanarayana B. S., Proc. Indian Acad. Sci., **A15**, 414 (1942).
80. Lecomte J., Freymann R., Bull. soc. chim., **8**, 622 (1941).
81. Crist R. H., Report A-1253, Febr. 1944.
82. Dieke G. H., Report A-3227, March 1945.
83. Dieke G. H., Duncan A. B. F., Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, Nat. Nucl. En. Ser., Div. III, vol. 2, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
84. Crandall H. W., J. Chem. Phys., **17**, 602 (1949).
85. Sutton J., Nature, **169**, 235 (1952).
86. Zachariasen W. H., in Report MUC-JCW-223, Ch. IV, Dec. 1944.
87. Dittrich C., Z. physik. Chem., **29**, 449 (1899).
88. Robinson R. A., Wilson J. W., Ayling H. S., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1469 (1942).
89. Best R. J., Taub D., Longworth L. G., Report A-380, Nov. 24, 1942.
90. Kraus C. A., Report A-360, Dec. 26, 1942.
91. Eckert C. F., dissertation, Northwestern University, 1942, цитируется по Klotz I. M., Uranium Ions in Solution, Ch. 17 of The Chemistry of Uranium, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 5, Part II, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, готовится к печати.
92. Orr W. C., Report UCRL-196, Sept. 1948.
93. Britton H. T. S., Young A. E., J. Am. Chem. Soc., **1932**, 2467.
94. O'Connor P. R., Report CN-2088, Sept. 1944.
95. Kunin R., Report A-3254, May 8, 1944.
96. Jolibois P., Bossuet R., в книге Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. XII, p. 125, Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1932.
97. Tanford C., Tichenor R. L., Young H. A., Report CD-GS-30, Feb. 19, 1945.
98. O'Connor P. R., Report CN-2083, Sept. 1944.
99. Baldwin R. R., Report CN-1976, Sept. 1944.

100. Baldwin R. R., Report CN-1979, Oct. 1944.
101. Dam J. R., Kroner J. C., Moore G. E., Spector L., Koshland D. E., Report CL-P-376, Jan. 15, 1945.
102. Dam J. R., Kroner J. C., Moore G. E., Spector L., Koshland D. E., Report CL-P-387, Feb. 15, 1945.
103. Hindman J. C., Report CN-2088, Sept. 1944.
104. Kasha M., Sheline G. E., Report CN-2680, Jan. 1945.
105. Heal H. G., Report MC-95, Oct. 20, 1944.
106. Harris W. E., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1484 (1945).
107. Howland J. J., Jr., Report CN-2495, Jan. 1945.
108. Taylor J. K., Smith E. R., Report A-1972, Aug. 29, 1944.
109. King E. L., Report REC-35, Nov. 17, 1945.
110. Hindman J. C., Report CK-1587, May 1944.
111. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Jr., Report CN-2767, March 1944.
112. Howland J. J., Jr., Hindman J. C., Kraus K. A., Paper 3.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
113. Connick R. E., McVey W. H., Sheline G. E., Report CN-1912, July 1944.
114. Kraus K. A., Moore G. E., Report CL-P-414, May 15, 1945.
115. Kraus K. A., Moore G. E., Report CL-P-395, March 15, 1945.
116. Gevantman L. H., Kraus K. A., Report Mon-N-80, May 27, 1946.
117. LaChapelle T. J., Magnusson L. B., Report CN-3053, June 1945.
118. Hamer W. J., Report A-492, March 27, 1943.
119. Sutton J., J. Chem. Soc. (supplementary issue 2), 275 (1949).
120. Ahrlund S., Acta Chem. Scand., **3**, 374 (1949).
121. Bersohn R., Brady E., Strickland G., Goldring L., Money R., Levy H., Young E., Ballou N., Purchase E., Report Mon-N-6, Aug. 1945.
122. Kraus K. A., Dam J. R., Report CN-2831, Oct. 1946.
123. Kraus K. A., Dam J. R., Reports CL-P-432, July 15, 1945; CL-P-449, Oct. 15, 1945.
124. Moore G. E., Kraus K. A., Report CL-P-449, Oct. 15, 1945.
125. Coulter L. V., Pitzer K. S., Latimer W. M., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2845 (1940).
126. Dam J. R., Kraus K. A., Report CL-P-404, Apr. 15, 1945.
127. Dam J. R., Kraus K. A., Report CL-P-414, May 15, 1945.
128. Dam J. R., Kraus K. A., Report CN-2817, June 1945.
129. Kraus K. A., Dam J. R., Paper 4.15 of The Transuranium Elements Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
130. Gofman J. W., Connick R. E., Report CN-239, Aug. 1942.
131. Connick R. E., Gofman J. W., Report CN-261, Sept. 1942.
132. McLane C. K., Dixon J., Report CN-2088, Sept. 1944.
133. Dixon J., McLane C. K., Report CN-2159, Sept. 1944.
134. McLane C. K., Report CN-2289, Nov. 1944.
135. McLane C. K., Report CN-2495, Jan. 1945.
136. McLane C. K., Dixon J. S., Hindman J. C., Paper 4.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
137. Hindman J. C., Kraus K. A., Howland J. J., Jr., Report CK-1587, May 1944.
138. Hindman J. C., Ames D. P., Paper 4.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CN-3053, June 1945.
139. Rabinowitch E., Stockmayer W. H., J. Am. Chem. Soc., **64**, 335 (1942).
140. Kasha M., Sheline G. E., Report CN-2680, Jan. 1945.
141. Freed S., Weissman S. I., J. Chem. Phys., **6**, 297 (1938).
142. Freed S., Jacobson H. F., J. Chem. Phys., **6**, 654 (1938).
143. Freed S., Weissman S. I., Fortess F. E., J. Chem. Phys., **7**, 824 (1939).
144. Freed S., Weissman S. I., Fortese F. E., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1079 (1941).
145. Freed S., Revs. Modern Phys., **14**, 105 (1942).
146. Quill L. L., Selwood P. W., Hopkins B. S., J. Am. Chem. Soc., **50**, 2929 (1928).
147. Moore G. E., Werner L. B., Report CL-P-314, Aug. 28, 1944.
148. Hoekstra H. R., Gaarder S. R., Johnson W. C., Miller D. R., Report (H) CN-3227, Oct. 1945.
149. Goeckermann P. H., Watt G. W., Report (H) CN-3278, June 1945.
150. Thomas C. A., Warner J. C., eds., Report MUC-JCW-223, Dec. 1944.
151. Reas W. H., Connick R. E., Report REC-53, Apr. 15, 1946.

152. Sarver L. A., Brinton P. M. P., J. Am. Chem. Soc., **49**, 943 (1927).
153. Crouthamel C. E., Martin D. S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1382 (1950).
154. Grouthamel C. E., Martin D. S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 569 (1951).
155. Howland J. J., Jr., Kraus K. A., Hindman J. C., Report CK-1371, March 1944.
156. Myers L., Conn E., Ketelle B., Report CN-2819, May 1945.
157. Hindman J. C., Paper 4.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
158. Hindman J. C., Paper 4.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
159. Smith G. F., Getz C. A., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 191 (1938).
160. Zebroski E. L., Alter H. W., Neumann F. K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5646 (1951).
161. Hindman J. C., Kraus K. A., Howland J. J., Jr., Report CK-1587, May 1944.
162. Hindman J. C., Report CN-1702 June 1, 1944.
163. Hindman J. C., Report CN-2088, Sept. 1, 1944.
164. Zebroski E. L., Neumann F. K., Report KAPL-184, Apr. 1949.
165. Frank H. S., Robinson A. L., J. Chem. Phys., **8**, 933 (1940).
166. Fajans K., Johnson O., J. Am. Chem. Soc., **64**, 668 (1942).
167. Garner C. S., в книге Yost D. M., Russell H., Jr., Garner C. S., Advanced Inorganic Chemistry, Ch. 13, p. 71, privately printed, March 1944.
168. Duval C., Bull. soc. chim., [5] **5**, 1020 (1938).
169. Meyer R. J., Jacoby R., Z. anorg. Chem., **27**, 359 (1901).
170. Day R. A., Stoughton R. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5662 (1950).
171. Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-556, March 1943, p. 2.
172. Howland J. J., Jr., Report CK-1587, May 1944.
173. Watters J. I., Report CK-1371, March 1944.
174. Kroner J. C., Report (M) CN-2034, Sept. 1944.
175. McLane C. K., Report CN-2689, March 1945.
176. McWood G. E., Report RL-4.5.28, Dec. 1944.
177. Dodgen H., Ph. D. dissertation, University of California, 1946.
178. Dodgen H., Rollefson G. K., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2600 (1949).
179. McLane C. K., Hindman J. C., in Report MUC-JCW-223, Dec. 1944.
180. Moore G. E., Report CL-P-306, Sept. 7, 1944.
181. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, p. 346, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944.
182. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, p. 104, 166, Oxford University Press, New York, 1945.
183. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, p. 240, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944.
184. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, p. 209, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944.
185. Bauer N., Fajans K., J. Am. Chem. Soc., **64**, 3023 (1942).
186. Hindman J. C., Kraus K. A., Howland J. J., Jr., Report CK-1371, March 1944.
187. Hardwick T. J., Robertson E., Can. J. Chem., **29**, 828 (1951).
188. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Jr., Report CN-2767, March 1945.
189. Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-328, Oct. 1942.
190. O'Connor P. R., Report CN-1702, June 1944.
191. Reas W. H., Paper 4.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CN-2138, Sept. 1944.
192. Reas W. H., Report REC-53, Apr. 15, 1946.
193. Moore G. E., Report (M) CN-1884, Aug. 1945.
194. Kraus K. A., Report CK-1371, March 1, 1944.
195. Fries B. A., Report (M) CN-1844, July 1944.
196. Moore G. E., Report CL-P-306, Aug. 7, 1944.
197. Perlman I., in Report CL-P-286, July 5, 1944.
198. Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-419B, Part I, Jan. 1943.
199. Kroner J. C., Koshland D. E., Report CL-P-374, Jan. 1, 1945.
200. Moore G. E., Report CL-P-327, Sept. 13, 1944.
201. Connick R. E., McVey W. H., Paper 4.12 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Reports CN-3531 and MB-258, June 7, 1946.
202. Kroner J. C., Report CL-P-327, Sept. 13, 1944.
203. O'Connor P. R., Report CN-1702, June 1944.

204. King E. L., Paper 6.01 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Reports CN-3360 and MB-244, Oct. 1945.
205. Ricci J. E., J. Am. Chem. Soc., **70**, 109 (1948).
206. Goeckermann P. H., Watt G. W., Report (H) CN-3278, June 1945.
207. Schubert J., Revinson D., Report CH-3578, June 20, 1946.
208. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, p. 580, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943.
209. Roth W. A., Ann., **542**, 35 (1939).
210. Bjerrum N., Unmack A., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-fys. Medd., **9**, 153 (1929).
211. Latimer W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, p. 33, Prentice-Hall, Inc. New York, 1938.
212. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, p. 210, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943.
213. Redlich O., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1883 (1943).
214. Halben H. V., Sella M., Z. physik. Chem., **A181**, 20 (1938).
215. Hammett L. B., Physical Organic Chemistry, Ch. 9, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1940.
216. Redlich O., Holt E. K., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
217. Handbook of Chemistry and Physics, p. 909, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1935.
218. Gevantman L. H., Kraus K. A., Report Mon-N-80, May 1946.
219. Manion J. P., Kraus K. A., Report CL-P-414, May 16, 1945.
220. Hindman J. C., Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Paper 15.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
221. Hindman J. C., Ames D. P., Paper 4.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
222. Carniglia S. C., Connick R. E., McVey W. H., Sheline G. E., Wilmarth W. K., Report CK-1945, July 24, 1944.
223. Kroner J. C., Report (M) CN-2034, Sept. 1944.
224. Kalal A., Crompton C. E., Tichenor R. L., Report CD-3.360.5, Sept. 24, 1945.
225. Betts R. H., Michels R. K., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2), 286.
226. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **5**, 1271 (1951).
227. Grieger P. F., Gates J. W., Report CP-4023, May 28, 1945.
228. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **5**, 1151 (1951).
229. Moore G. E., Report CL-P-306, Aug. 7, 1944.
230. Moore G. E., Werner L. B., Report CL-P-314, Aug. 28, 1944.

Глава 10

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ПЛУТОНИЯ

Б. КЕННИНГЕМ

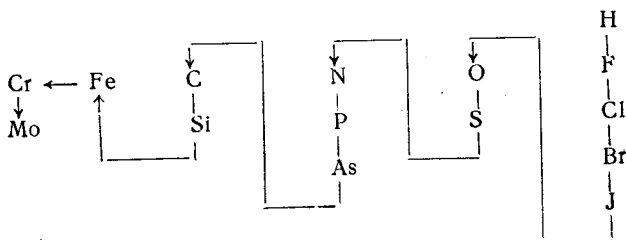
ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе собраны сведения относительно получения и свойств соединений плутония. О многих соединениях приводятся неточные или отрывочные данные, добытые в военное время попутно при исследованиях, имевших другие цели. Так, например, многие значения растворимости сообщаются для соединений неизвестного состава и для условий, в которых равновесие, вероятно, не было достигнуто. В большинстве случаев эти значения представляют концентрации плутония, остающегося неосажденным в растворе данного состава по истечении определенного промежутка времени с момента смешения реагентов. Данные этого рода имеют большое значение для повседневной лабораторной работы с плутонием в водных растворах.

Значительная часть сведений, приведенных в этой главе, заимствована из открытой литературы, в частности из статей, опубликованных в томе 14В раздела IV американской серии работ по ядерной энергии. Систематизированное изложение этого материала в сжатой форме даст возможность удобно пользоваться им, что, как надеются авторы, послужит достаточным оправданием такого повторения. В настоящей главе приводятся также некоторые данные, не опубликованные ранее в открытой литературе.

Номенклатура. Наименования соединений плутония образовывались в соответствии с общими правилами, изложенными в докладе Комитета по реформе неорганической химической номенклатуры Международного химического объединения [1].

Порядок расположения соединений. В основных группах объединены соединения плутония с каким-либо одним элементом. Порядок рассмотрения элементов определяется следующей схемой:



При этом в одну группу включаются не только простые бинарные соединения плутония с данным элементом, но также комплексные и двойные соли, в состав которых входят и другие элементы.

Данные, касающиеся отдельных соединений, не повторяются. Соединения, содержащие, помимо плутония, более одного элемента, группируются вместе с соединениями плутония с тем из этих элементов, кото-

рый идет первым в вышеприведенной последовательности, если не принимать во внимание нескольких исключений. Органические производные, содержащие азот, помещаются совместно с соединениями плутония и углерода. В группу соединений плутония с водородом включены только гидриды; в группу соединений плутония с кислородом помещены только окислы, гидроокиси, перекиси и производные поликислот Pu(V) и Pu(VI).

Соединения плутония с углеродом расположены в следующем порядке: карбиды, карбонаты и органические соединения в порядке увеличения сложности органической части молекулы. Ферроцианиды и феррицианиды плутония рассматриваются как соединения плутония с железом.

В пределах каждой основной группы соединения подразделяются на: 1) бинарные соединения, 2) комплексные и двойные соли и 3) соединения плутония с комплексным ионом рассматриваемого элемента. Кристаллогидраты различных соединений включены в те же подгруппы, что и безводные соединения.

В пределах каждой подгруппы соединения расположены в порядке возрастания валентности плутония.

Расположение данных. Для каждого соединения имеющиеся данные представлены, как правило, в следующем порядке:

1. *Идентификация.* Приводятся сведения, которые были использованы для установления соединения. Во многих случаях этих сведений недостаточно для того, чтобы без сомнений установить состав соединения. В таких случаях название и формула соединения сопровождаются знаком вопроса.

2. *Физические свойства.* Эти свойства включают цвет, точку плавления, кристаллическую структуру, плотность и т. д. Если не указано происхождение значений плотности, то это значит, что они вычислены по кристаллографическим данным. Кристаллографические данные и оптические свойства многих твердых соединений плутония рассматриваются более подробно в гл. 18 и 19.

3. *Термодинамические данные.* Указываются только теплоты образования при 298° К. Значения энтропии и функции $\frac{\Delta G - \Delta H_{298}}{T}$ для соединений урана и плутония приводятся Брюэром, Бромлеем, Джиллесом и Лофгреном [2, 3]. Значения энтропии и свободной энергии соединений урана можно найти также у Россини [4].

Следует отметить, что при вычислении теплот образования за стандартное состояние брома, иода и двухатомной серы принято газообразное состояние этих элементов в соответствии с тем, как это сделано Брюэром и сотрудниками, в противоположность другим исследователям.

4. *Метод получения.* Более или менее подробно описываются один или несколько методов получения соединений.

5. *Реакции.* Кратко описываются наиболее важные или типичные для данного соединения реакции.

6. *Растворимость.* В большинстве случаев данные по растворимости не отвечают состоянию равновесия. Они представляют концентрации плутония, остающегося в маточном растворе по истечении определенного промежутка времени с момента осаждения.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ПЛУТОНИЙ

Реакции. Плутоний — довольно активный металл. При повышенных температурах окисление плутония на воздухе протекает быстро при умеренной влажности воздуха, а при высокой относительной влажности окисление происходит быстро даже при комнатной температуре [5]. По

данным Вестрама, тонкораздробленный плутоний пирофорен [6]. Однако компактный металл при комнатной температуре и умеренной влажности сравнительно устойчив против окисления на воздухе [5]. Окисление обычно происходит до двуокиси, но в некоторых случаях могут образоваться заметные количества PuO .

Металлический плутоний реагирует с хлором, бромом и иодом при умеренных температурах, образуя соответствующие тригалогениды. Газообразный аммиак реагирует с плутонием при 1000° , образуя мононитрид; при взаимодействии паров металла с окисью углерода может образоваться карбид [5].

Растворимость. Металлический плутоний сильно электроположителен и легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации, так же как и в 72%-ной хлорной кислоте, 85%-ной фосфорной или концентрированной трихлоруксусной кислоте [5]. Взаимодействие с водой при комнатной температуре протекает медленно; металл не реагирует с концентрированными водными или спиртовыми растворами хлорида аммония. Азотная кислота в любой концентрации за несколько часов не оказывает заметного действия на плутоний. Серная кислота в умеренных концентрациях реагирует с металлическим плутонием медленно; в концентрированной кислоте реакция быстро прекращается. Молочная и разбавленная уксусная кислоты реагируют медленно, а ледяная уксусная кислота не оказывает видимого действия на металл даже при повышенных температурах. Металл не поддается действию 2,5 М едкого натра.

Инертность металлического плутония по отношению ко многим из перечисленных реагентов обусловлена образованием защитной пленки.

ПЛУТОНИЙ И ВОДОРОД

Дигидрид (PuH_2) и дейтерид (PuD_2) плутония. Идентификация проведена на основе изучения кривых давление — состав для систем металл — водород и металл — дейтерий [6].

Теплота образования $-32,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [6].

Метод получения. Взаимодействие металла с водородом при комнатной температуре [7, 8]. В некоторых случаях реакции предшествует индукционный период [7, 8].

Давление диссоциации. При мольном отношении водорода к плутонию, равном 1,97, давление водорода в системе (в миллиметрах ртутного столба) следует уравнению [6]

$$\lg p = -\frac{7,13 \cdot 10^3}{T} + 8,77.$$

Кривая давление — состав для дейтерида параллельна кривой для гидрида при той же температуре. При одинаковых мольных отношениях металла к дейтерию и водороду давление дейтерия в равновесии с дейтеридом примерно в 1,5 раза больше давления водорода в соответствующей системе металл — водород [6]. Наклон кривой $\lg p - \frac{1}{T}$ для гидрида и дейтерида одинаков [6].

Реакции. С избытком водорода дигидрид образует тригидрид плутония. Тригидрид с PuH_2 дает твердый раствор [6]. Образование гидрида из куска компактного металла сопровождается его измельчением и превращением в порошок. При высоких температурах гидрид разлагается с выделением водорода и тонкораздробленного металла. При слегка по-

вышенных температурах гидрид вступает в большинство реакций, характерных для металла.

Тригидрид (PuH_3) и тридейтерид (PuD_3) плутония. Идентификация проведена на основе изучения кривых давление — состав для систем металл — водород [6] и металл — дейтерий [8].

Цвет черный [9].

Давление диссоциации. Давление водорода (в миллиметрах ртутного столба) в равновесии с твердой фазой, содержащей 2,60 моля водорода на моль плутония [60% (мол.) PuH_3 в $\text{PuH}_2 - \text{PuH}_3$], выражается [6] уравнением

$$\lg p = -\frac{4,17 \cdot 10^3}{T} + 9,9.$$

Для твердой фазы, содержащей 2,87 моля водорода на моль плутония [87% (мол.) PuH_3], давление водорода (в миллиметрах ртутного столба) определяется [6] уравнением

$$\lg p = -\frac{2,7 \cdot 10^3}{T} + 8,8.$$

Давление водорода в равновесии с чистым PuH_3 при комнатной температуре равно 350 мм рт. ст. Равновесное давление водорода для $\text{PuH}_{2,97}$ равно 200 мм рт. ст.; для $\text{PuH}_{2,925}$ 25 мм, а для $\text{Pu}_{2,892}$ 2,4 мм [6].

ПЛУТОНИЙ И ФТОР

Трифторид плутония (PuF_3). Идентификация проведена по данным рентгенографического [10, 12] и химического [13] анализов.

Цвет: пурпурный [14]; бледнолиловый [15]; черный [16].

Точка плавления $1425 \pm 3^\circ$ [17].

Кристаллическая структура тексагональная [10]; $a_1 = 4,087 \pm 0,001$ кХ; $a_3 = 7,240 \pm 0,001$ кХ [12].

Плотность 9,32 [10].

Теплота образования -375 ± 1 ккал [18].

Теплота плавления приблизительно 13 ккал · моль⁻¹ [18].

Давление пара PuF_3 было измерено [19] в интервале 1200—1700° К. Измеренные значения (в миллиметрах ртутного столба) удовлетворяют уравнению

$$\lg p = A - \frac{B}{T},$$

в котором A равно $12,468 \pm 0,074$ при температуре ниже 1447° К и $11,273 \pm 0,034$ выше этой температуры. Соответствующие значения B равны $(2,112 \pm 0,1) \cdot 10^4$ и $(1,940 \pm 0,05) \cdot 10^4$. Хотя использование этих констант равносильно тому, что для точки плавления принимается невероятно низкое значение, равное 1447° К, экспериментально найденные давления пара точно удовлетворяют уравнению. Сравнительно хорошее совпадение получается при использовании уравнения свободной энергии возгонки [2] твердой фазы:

$$\Delta F \text{ (ккал)} = 115,5 - \frac{2,3(-14) T \lg T - 158,7 T}{1000}.$$

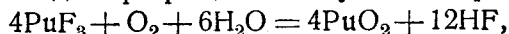
В этом уравнении принято, что значение ΔC_p для возгонки равно $-14 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Значение ΔC_p для испарения жидкости оценено в $-16 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$; ΔH_0 для испарения равно 105,9 ккал, а $\Delta I = -167,8 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Давление пара трифторида плутония достаточно для того, чтобы обусловить его быструю возгонку в вакууме

при умеренно высоких температурах. Возгонка трифторида была использована в качестве метода получения тонких однородных пленок плутония для ядерных исследований.

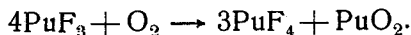
Метод получения. Кристаллический безводный трифторид плутония легко получается при обработке PuO_2 , PuF_4 , $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ свободной от влаги смесью фтористого водорода с водородом при $550\text{--}600^\circ$ [20—23]. Превращение окисла во фторид происходит легче при использовании тонкораздробленного окисла, полученного прокаливанием оксалата при $800\text{--}1000^\circ$ [23]. Фтористый водород не следует приводить во взаимодействие с окислом при температуре ниже 150° , поскольку оксифторид, образующийся при более низких температурах, трудно количественно превратить в трифторид [23]. Обработка фтористым водородом обычно проводится в платиновой лодочке внутри никелевого сосуда.

Трифторид плутония может быть получен при добавлении плавиковой кислоты к водному раствору $\text{Pu}(\text{III})$ [21]. Свежеосажденный трифторид окрашен в бледнопурпурный цвет и на вид аморфен, но после стояния при комнатной температуре в течение нескольких часов становится явно кристаллическим [21]. Эти кристаллы, по данным Захариазена, представляют безводный PuF_3 . Осадок может быть высушен нагреванием в токе газообразного фтористого водорода при $200\text{--}300^\circ$ в течение приблизительно 2 час.

Реакции. Согласно данным Мейера, трифторид плутония быстро гидролизуеться в теплой воде при 70° . При нагревании трифторида на воздухе до 300° происходит превращение в двуокись по реакции



но при нагревании его до 600° в свободном от влаги кислороде реакция протекает [24] по уравнению



В вакууме при 600° реакция может быть проведена в обратном направлении [24]. Трифторид плутония превращается [20] в тетрафторид при взаимодействии с фтором при 200° .

Растворимость. Трифторид плутония может быть растворен в растворе $\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Zr}(\text{IV})$ или других ионов, образующих устойчивые комплексы с ионами фтора; по Смиту, его можно превратить в гидроокись обменным взаимодействием с едким натром или кали.

Кажущиеся значения растворимости при $25 \pm 2^\circ$ для осажденного трифторида приведены в табл. 68. Точно не известно, весь ли плутоний в этих опытах находится в трехвалентном состоянии [25].

Таблица 68

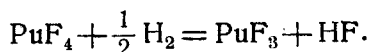
Растворимость трифторида плутония [25]

Растворитель	Растворимость ^а после выдерживания для достижения равновесия в течение 4 суток, мг/л
0,5 М HF — 0,25 М HCl — насыщ. SO_2	69
0,5 М HF — 0,50 М HCl — насыщ. SO_2	49
0,5 М HF — 1,0 М HCl — насыщ. SO_2	37

^а В пересчете на Pu .

Трифторид после нагревания до 500° трудно растворить в любом растворителе.

Тетрафторид плутония (PuF₄). Идентификация проведена рентгенографическим методом [10, 12], по изменению веса при превращении [26] PuF₄ в PuO₂, определением фтора и плутония [23] и по изменению веса [27] в результате реакции



Цвет светлокориичневый [20]; кремово-розовый [15].

Точка плавления 1310° К [18].

Кристаллическая структура моноклинная [10]; $a_1 = 12,59 \pm 0,06$ кХ; $a_2 = 10,55 \pm 0,05$ кХ; $a_3 = 8,26 \pm 0,05$ кХ; $\alpha = 126^\circ 10' \pm 30'$ [12]. Пространственная группа C21c (C_{2h}⁶) [12].

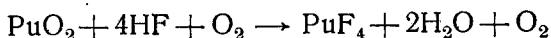
Плотность $7,0 \pm 0,2$ [10].

Теплота образования -424 ± 4 ккал · моль⁻¹ [18]. Константы уравнения свободной энергии

$$\Delta F \text{ (ккал)} = \Delta H_0 - \frac{2,3\Delta C_p T \lg T + IT}{1000}$$

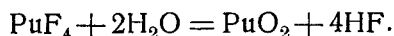
равны для возгонки кристаллического PuF₄: $\Delta H_0 = 88,6$ ккал, $\Delta C_p = -15$ кал · моль⁻¹ · град⁻¹, $I = -165$ кал · моль⁻¹ · град⁻¹, а для испарения жидкого PuF₄: $\Delta H_0 = 82,9$ ккал, $\Delta C_p = -15$ ккал · моль⁻¹ · град⁻¹, $I = -160,5$ кал · моль⁻¹ · град⁻¹. В вакууме при температуре около 1000° К PuF₄ легко диспропорционирует [24] на PuF_{3,75} и PuF₅ газ.

Метод получения. PuF₄ получается при обработке двуокиси плутония фтористым водородом и кислородом при 550—600° [20, 27]. При небольших количествах двуокиси, полученной прокаливанием до 1000°, количественное превращение достигается менее чем за 4 часа [27]. При количествах плутония порядка 0,1 г оксалат Pu(III) может быть количественно превращен в PuF₄ за 1 час действием фтористого водорода и кислорода при 350° [23]. Кислород добавляется к фтористому водороду для предотвращения восстановления PuF₄ до PuF₃ следами восстановителя, присутствующего в токе газа. Взаимодействие по уравнению

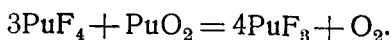


протекает количественно при 550°, если мольное отношение [23] фтористого водорода к кислороду находится в пределах 15,8—0,18. Трифторид плутония превращается в тетрафторид [20] при действии смеси фтористого водорода и кислорода при 550°. Тетрафторид плутония может быть получен обработкой трифторида фтором [20] при 300° или путем медленного нагревания гидратированного нитрата плутонила в токе фтористого водорода. Последним методом при постепенном повышении температуры от 20 до 550° в течение 8 час. получают хорошие выходы [23]. Осаждение Pu(IV) в виде гидроокиси, обработка осадка плавиковой кислотой и обезвоживание в токе безводного фтористого водорода с добавкой кислорода при 350° [28] дают продукт, состоящий, по рентгенографическим данным, по преимуществу из PuF₄.

Реакции. Тетрафторид плутония превращается в двуокись при нагревании на воздухе приблизительно до 400° [16, 23]. Реакция протекает по уравнению



Тонкая смесь PuF_4 и PuO_2 при нагревании до 600° в вакууме реагирует [24] согласно уравнению



Тетрафторид плутония восстанавливается водородом до трифторида [27—29] при температуре от 225 до 600° .

Растворимость. Просушенный (но не прокаленный) тетрафторид плутония может быть растворен довольно легко в растворах Zr(IV) , Fe(III) , Al(III) или других ионов, образующих с ионами фтора устойчивые комплексы. По данным Доусона и других, прокаленный PuF_4 растворяется с трудом.

Моногидрат тетрафторида плутония ($\text{PuF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Подробных данных об этом соединении нет.

Гидрат тетрафторида плутония с 2,5 молекулами воды ($\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$). Идентификация проведена рентгенографическим методом (вещество изоморфно с $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) [10].

Цвет розовато-коричневый [30]; желтый [31].

Кристаллическая структура ромбическая [10]; $a_1 = 12,63 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $a_2 = 11,01 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $a_3 = 6,98 \pm 0,05 \text{ \AA}$ [10]. Пространственная группа [10] R_{nm} .

Плотность 4,89 [10].

Метод получения. Детали не указываются. Повидимому, получается при осаждении Pu(IV) плавиковой кислотой при комнатной температуре [30].

Реакции. Нагреванием до 350° в токе безводного фтористого водорода [28] гидрат с 2,5 молекулами воды может быть дегидратирован с получением преимущественно безводного тетрафторида.

Растворимость. Имеются только приближенные данные по растворимости, причем точно не установлено, действительно ли при этих опытах в твердой фазе находился $\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Найдены следующие значения растворимости [28] (в граммах плутония на литр): в воде приблизительно 0,1; в 0,8 *М* плавиковой кислоте — 2 *М* азотной кислоте 0,62; в 2 *М* плавиковой кислоте — 2 *М* азотной кислоте 0,57.

Пентафторид плутония (PuF_5). Идентификация. Вещество, которое было бы идентифицировано как PuF_5 , не получено, хотя термодинамические соображения [18] показывают, что это соединение должно быть устойчивым приблизительно до 1800°K при давлении PuF_5 в газовой фазе порядка 10^{-3} атм .

Теплота образования оценена в $-453 \pm 5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для газообразного PuF_5 [18].

Натрийплутоний-(III)-тетрафторид (NaPuF_4). Идентификация проведена рентгенографическим методом [32].

Кристаллическая структура гексагональная [32]; $a_1 = 6,117 \pm 0,006 \text{ кX}$; $a_3 = 3,746 \pm 0,004 \text{ кX}$ [32]. Пространственная группа [32] $\text{C}_{32}(\text{D}_3)$.

Метод получения. Соединение получено случайно при попытке восстановить трифторид плутония парами натрия.

Литийплутоний-(IV)-пентафторид (?) [LiPuF_5 (?)]. Идентификация. Соединение, которое, как полагают, представляет LiPuF_5 , было осаждено при добавлении 1 *мг* Pu(IV) к 2 *мл* раствора 0,5 *М* по фториду лития и 3 *М* по плавиковой кислоте [33]. При указанных условиях кажущаяся растворимость соединения была равна 0,120 *г* плутония на литр [33].

Натрийплутоний-(IV)-пентафторид (NaPuF_5). Идентификация проведена химическим анализом (66,5% плутония) [33], а также рентгенографическим методом [10].

Цвет белый [33].

Кристаллическая структура ромбоэдрическая [10]; $a = 8,93 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\alpha = 107^\circ 28' \pm 10'$ [10]. Пространственная группа [10] $R\bar{3}(C_{3i}^2)$.

Плотность 6,03 [10].

Метод получения. К 2,5 мл раствора, содержавшего 13 мг фторида натрия в 0,8 М HF — 0,5 М HNO_3 , медленно при постоянном перемешивании добавляли 18 мг Pu(IV) в растворе азотной кислоты [33]. Перемешивание с перерывами продолжали еще в течение часа, после чего осадок отделяли центрифугированием в трубке из люстериона, дважды промывали 0,3 М азотной кислотой, дважды — 50%-ным метиловым спиртом 0,3 М по азотной кислоте и дважды — абсолютным метиловым спиртом. Осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре, затем в течение 30 мин. при 80° и анализировали.

Растворимость. При получении этого соединения вышеописанным методом концентрация плутония в водной фазе над осадком через 3 часа после смешения реагентов [33] составляла 35 мг/л. Растворимость в 0,5 М NaF — 3 М HF оказалась равной 9 мг плутония на литр [33].

Калийплутоний-(IV)-пентафторид (KPuF_5). Идентификация проведена химическим анализом [33] (63,6% плутония и 10,2% калия), а также рентгенографическим методом [10].

Цвет бледнозеленый [33].

Кристаллическая структура ромбоэдрическая [10]; $a = 9,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\alpha = 107^\circ 2' \pm 10'$ [10]. Пространственная группа $R\bar{3}(C_{3i}^2)$ [10].

Плотность 5,66 [10].

Метод получения. К 2,5 мл раствора, содержавшего 30 мг фторида калия в 2 М HF — 0,5 М HNO_3 , добавляли 18 мг нитрата Pu(IV) [33]. Осадок промывали и высушивали, как описано выше для NaPuF_5 .

Реакции. При обработке едкими щелочами соединение легко вступает в реакцию обмена и дает $\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Доусон и др.).

Растворимость. Около 5 мг плутония на 1 литр в 3 М HF — 0,5 М KF [33] и 10—50 мг плутония на литр в 0,5—2,0 М HNO_3 , 0,5—2,0 М по HF [34].

Аммонийплутоний-(IV)-пентафторид (?) [NH_4PuF_5 (?)]. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [33].

Цвет бледнозеленый [33].

Метод получения. К 2 мл 3 М HF — 0,5 М NH_4F медленно при перемешивании добавляли 2 мг Pu(IV) в виде нитрата растворенного в 0,5 М HNO_3 [33]. По истечении часа осадок центрифугировали, дважды промывали 0,3 М азотной кислотой и дважды — 0,3 М раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Окончательную отмывку производили абсолютным метиловым спиртом, после чего осадок высушивали на воздухе сперва при комнатной температуре, а затем в течение получаса при 80° .

Растворимость. По истечении 1 часа с начала осаждения в растворе состава 0,5 М NH_4F — 3 М HF плутоний содержался в количестве около 70 мг/л [33].

Рубидийплутоний-(IV)-пентафторид (RbPuF_5). Идентификация проведена путем рентгенографического [10] и химического анализов (55,3% плутония и 22,3% рубидия) [33].

Цвет бледнозеленый [33].

Кристаллическая структура ромбоэдрическая [10]; $a = 9,46 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\alpha = 106^\circ 56' \pm 10'$ [10]. Пространственная группа $R\bar{3} (C_{3i}^2)$ [10].

Плотность 5,88 [10].

Метод получения. Осаждение из раствора 1,8 М HNO_3 — 3 М HF — 0,5 М RbNO_3 — 0,01 М $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ [33].

Растворимость. При указанных условиях осаждения концентрация плутония в водной фазе через 3 часа после смешения реагентов оказалась равной 0,030 г/л [33]. Промывку и сушку производили так же, как описано для NaPuF_5 .

Калийдиплутоний-(IV)-эннафторид (KPu_2F_9). Идентификация. Фаза, имеющая указанный состав, была идентифицирована рентгенографическим методом [10]. Известны изоморфные с ней соединения KTh_2F_9 и KU_2F_9 [10]; KPu_2F_9 имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Pnam$) [10] с параметрами решетки $a_1 = 8,56 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $a_2 = 6,95 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $a_3 = 11,33 \pm 0,06 \text{ \AA}$; расчетная плотность равна 6,73 [10]. KPu_2F_9 был получен из 3 М HF , содержащей нитрат $\text{Pu}(\text{IV})$ в 0,002 М концентрации, в результате случайного загрязнения раствора калием [33].

Тригидрат цезийдиплутоний-(IV)-эннафторида ($\text{CsPu}_2\text{F}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Идентификация проведена посредством химического анализа (58,1% плутония, 15,1% цезия, 6,3% воды) [33].

Цвет светлый красновато-коричневый [33].

Метод получения. 8,5 мг $\text{Pu}(\text{IV})$ в виде нитрата, растворенного в 1 М азотной кислоте, добавляли к раствору плавиковой кислоты, содержащей 33 мг фторида цезия [33]. Конечный объем раствора 2,5 мл, конечная концентрация HF 1 М. После перемешивания раствора в течение 1 часа (с перерывами) осадок отделяли, промывали дважды 0,3 М HNO_3 , дважды — 50%-ным этиловым спиртом, содержащим HNO_3 в 0,3 М концентрации, и затем дважды — абсолютным метиловым спиртом. Осадок высушивали сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем в течение 30 мин. при 80° .

Реакции. Красновато-коричневый тригидрат полностью обезвоживается при нагревании в вакууме до 100° , причем принимает светлую зеленовато-серую окраску. Безводная соль легко растворяется в растворе нитрата алюминия. Дальнейшее нагревание до 500° приводит к образованию соединения, исключительно трудно растворимого в растворе нитрата алюминия или в других растворителях [33].

Растворимость. При описанных выше условиях осаждения концентрация плутония, остающегося в водной фазе, равна 70 мг/л. Растворимость в 0,5 М CsF — 3 М HF — 0,5 М HNO_3 оказалась равной [33] 45 мг/л.

Оксифторид плутония (PuOF). Идентификация проведена рентгенографическим методом [10].

Цвет. Соединение имеет металлический вид [35].

Точка плавления выше 1635° [35].

Кристаллическая структура тетрагональная [11]; $a = 5,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [10, 11].

Плотность 9,76 [10].

Методы получения. Соединение было получено случайно при попытке расплавить шарик PuF_3 на танталовой ленте, нагреваемой электрическим током в аргоне под давлением около 0,4 атм [35]. При 1635° шарик частично сплюснулся, выделив расплавленный PuF_3 и оставив оболочку, рентгенографический анализ которой показал, что это почти чистый PuOF . Оксифторид плутония был ранее идентифицирован в качестве

одной из фаз, получающихся при попытке восстановить тетрафторид плутония атомарным водородом.

Фторид плутонила [или его гидрат (?)] $\{PuO_2F_2 \cdot xH_2O\}$ (?)]. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет белый (студенистый) [36].

Метод получения. К 0,25 мл 19 М HF, содержащей 4,5 мг Pu(VI), добавляли 0,210 мл метилового спирта [36].

Растворимость. При описанных выше условиях осаждения растворимость по плутонию оказалась равной 1,45 г/л [36]. При отсутствии спирта растворимость фторида превышает 40 г плутония на литр.

Калий-, рубидий-, цезий-, тетраметиламмоний- и анилинийплутонилтрифторид. При добавлении солей калия, рубидия, цезия, тетраметиламмония или анилина к растворам Pu(VI) в плавиковой кислоте получают розоватые осадки [36]. Они имеют, повидимому, сложный состав. Данные относительно их получения приведены в табл. 69.

Таблица 69

Получение, растворимость и содержание плутония в различных фторидах плутонила [36]

Осадитель	Добавляемое количество, мг	Pu (IV), мг	CH ₃ OH, мл	Конечная концентрация HF, моли/л	Конечный объем, мл	Растворимость Pu ^a , г/л	Pu в твердой фазе, %
K ⁺	14	4,0	0,150	9	0,450	0,71	39,3
Rb ⁺	45	4,0	0,200	7	0,700	0,60	— ^b
Cs ⁺	20	8,0	0	12	0,360	2,0	41,5
(CH ₃) ₄ N ⁺	28	4,0	0	9	0,460	0,17	42,7
C ₅ H ₅ N	28	4,0	0	15	0,233	0,50	44,7

^a Концентрация плутония в маточном растворе после осаждения.

^b Анализ не производили.

Моногидрат хинолинийплутонилтрифторида $(C_9H_7NHPuO_2F_3 \cdot H_2O)$. Идентификация проведена посредством химического анализа (50,8% плутония) [36].

Цвет розовый [36].

Метод получения. К раствору, содержащему 3,6 мг Pu(IV) в 0,125 мл 4 М HF, добавляли 22 мг хинолина и 0,35 мл метилового спирта [36].

Растворимость при указанных выше условиях осаждения равна 1,44 г плутония на литр [36].

ПЛУТОНИЙ И ХЛОР

Трихлорид плутония $(PuCl_3)$. Идентификация проведена рентгенографическим методом [38] и посредством химического анализа [39, 40].

Цвет зеленый [39, 40]; грифельно-серый с голубым оттенком [39, 41]; голубой [39, 40]; темноокрашенный [42]. Грифельно-серые и темноокрашенные препараты были сомнительной чистоты.

Точка плавления $760 \pm 5^\circ$ [43]; $760-765^\circ$ [39].

Кристаллическая структура гексагональная [38]; $a = 7,380 \pm 0,001$ кХ;

$a_3 = 4,238 \pm 0,001$ кХ [32]. Пространственная группа $C6_3/m(C_{6h}^2)$ [32].

Плотность 5,70 [38].

Давление пара. Установлено [19], что в температурном интервале 850—1250° К давление пара трихлорида (в миллиметрах ртутного столба) удовлетворяет уравнению

$$\lg p = A - \frac{B}{T},$$

в котором для твердой фазы $A = 12,726 \pm 0,126$; $B = (1,591 \pm 0,12) \cdot 10^4$ и для жидкой фазы $A = 9,428 \pm 0,075$; $B = (1,259 \pm 0,08) \cdot 10^4$. Эти данные были получены на образцах, которые, возможно, содержали некоторое количество оксихлорида [19].

Константы уравнения свободной энергии

$$\Delta F \text{ (кал)} = \Delta H_0 - \Delta C_p T \ln T + IT$$

имеют следующие значения: $\Delta H_0 = 84\,340 \text{ кал}$, $\Delta C_p = -10 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \times \times \text{град}^{-1}$ и $I = 125,1 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ для возгонки и соответственно $71\,220 \text{ кал}$, $-12 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ и $-126,3 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ для испарения.

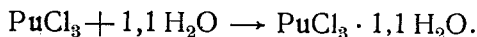
Теплота образования $-230,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [18].

Метод получения. Трихлорид плутония получают действием жидких пятихлористого фосфора или четыреххлористого углерода и хлора на двуокись плутония при 280° (реакция проводится в бомбе), а также при действии паров двуххлористой серы или четыреххлористого углерода на двуокись при 700—800° [40]. Удобным методом получения миллиграммовых количеств чистого трихлорида плутония является обработка двуокиси при 800° смесью хлора и двуххлористой серы. Трихлорид легко возгоняется при 800° и может быть собран в виде чистого кристаллического продукта на более холодных частях прибора. Реакция начинается при комнатной температуре, после чего температура медленно повышается. При этом методе, так же как и при других описанных методах, скорость реакции заметно увеличивается, если двуокись взята в тонкоизмельченном состоянии [39]. По этой причине в качестве исходного материала берут преимущественно двуокись, полученную разложением $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (гидроокись, высушенная в печи при 70°), или высушенной в вакууме перекиси, осажденной из азотнокислого или солянокислого растворов. Образование трихлорида плутония из металлического плутония и хлора протекает быстро при 450° [40]. Безводный трихлорид плутония можно получить упариванием его раствора в разбавленной соляной кислоте с последующим осторожным высушиванием остатка в токе безводного хлористого водорода сперва при 50° и затем при постепенном повышении температуры до 600° [40]. Для предотвращения образования оксихлорида важно, чтобы гидраты трихлорида плутония, устойчивые при более низких температурах, разлагались без плавления [40]. Цвет трихлорида плутония, полученного мокрым путем, а также его поведение при плавлении и электролизе показывают, что этот продукт, как правило, содержит загрязнения [39, 40]. Трихлорид можно очистить возгонкой в вакууме в кварце [40].

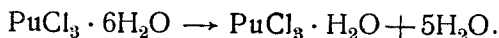
Реакции. Трихлорид плутония не взаимодействует с хлором под давлением 70 ат при температурах от 140° до комнатной [40]. Трихлорид может быть количественно превращен в оксихлорид при 650° обработкой смесью хлористого водорода (100 мм давления), водяных паров (6 мм) и водорода (600 мм) или в двуокись — нагреванием на воздухе приблизительно до 400° [40].

Растворимость. Трихлорид легко растворяется в воде или разбавленных кислотах [40].

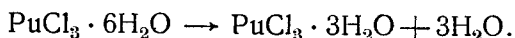
Моногидрат трихлорида плутония ($\text{PuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Идентификация. Рентгенограмма этого соединения отличается от рентгенограммы PuCl_3 или $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [44]. Увеличение веса образца PuCl_3 по достижении им равновесия с водяным паром, имеющим давление 0,77 мм, соответствует [40] реакции



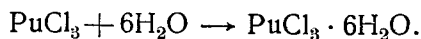
Потеря в весе образца $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. отвечает реакции [40]



Тригидрат трихлорида плутония ($\text{PuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Идентификация. Потеря в весе образца гексагидрата трихлорида плутония в атмосфере водяных паров при давлении 1 мм соответствует реакции



Гексагидрат трихлорида плутония ($\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Идентификация произведена рентгенографически [44], а также путем определения [39, 40] увеличения веса образца PuCl_3 при его гидратации:



Цвет голубой [40].

Точка плавления $94-96^\circ$ [40].

Давление пара. Давление водяных паров [40] в равновесии с гексагидратом больше 1 мм, но менее 4 мм рт. ст. при 25° .

Метод получения. Действие на трихлорид водяных паров при парциальном давлении более 4 мм рт. ст. [40]. Гексагидрат устойчив в умеренно сухой атмосфере (30—40% относительной влажности); при несколько большей влажности гексагидрат поглощает воду и распадается [40].

Тетрахлорид плутония (PuCl_4). Твердый PuCl_4 неустойчив при комнатной температуре, но может существовать [2] в заметных относительных концентрациях в газообразной фазе в равновесии с газообразными PuCl_3 и Cl_2 .

Теплота образования для кристаллического PuCl_4 оценена в $-230 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298°K [18].

Относительно образования твердых гидратов тетрахлорида из водных растворов данных нет.

Дицезийплутоний-(IV)-гексахлорид (Cs_2PuCl_6). Идентификация проведена посредством химического анализа [45] (35,2% плутония и 35,7% цезия).

Цвет светложелтый [45].

Кристаллическая структура гексагональная [46]; $a_1 = 7,43 \pm 0,01 \text{ кХ}$; $a_3 = 6,03 \pm 0,01 \text{ кХ}$ [46]. Пространственная группа $\text{C}\bar{3}m(\text{D}_{3d}^3)$ [46].

Плотность 4,10 [46].

Метод получения. Соединение осаждали из 0,175 мл 6 М соляной кислоты, к которой добавляли 35 мг хлорида цезия и 8,2 мг Pu(IV) в виде хлорида [45]. Осадок промывали несколько раз этиловым спиртом и ацетоном, высушивали на воздухе сперва при комнатной температуре и затем в течение нескольких минут при нагревании лампой, после чего анализировали.

Растворимость. При указанных выше условиях осаждения концентрация плутония в растворе над осадком составляла 4,8 г/л [45].

Дитетраметиламмонийплутоний-(IV)-гексахлорид $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{PuCl}_6\}$. Идентификация проведена путем химического анализа (38,6% плутония и 33,2% хлора) [45].

Цвет светложелтый [45].

Метод получения. Соединение получено [45] осаждением из 0,720 мл раствора 4 М HCl — 0,048 М Pu(IV) — 0,18 М $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ при добавлении 0,250 мл метилового спирта. Осадок промывали этиловым спиртом и ацетоном, высушивали сначала на воздухе при комнатной температуре, затем нагревали в течение нескольких минут над лампой, после чего анализировали.

Растворимость. При получении соединения в условиях, указанных выше, концентрация плутония в растворе над осадком составляла 4,8 г/л [45].

Дипиридинийплутоний-(IV)-гексахлорид $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{PuCl}_6]$. Идентификация проведена посредством химического анализа (40,7% плутония и 35,4% хлора) [45].

Цвет светложелтый [45].

Метод получения. Соединение получено осаждением из 0,6 мл 5 М HCl при добавлении 75 мг хлорида пиридиния и 24 мг хлорида Pu(IV) [45]. Осадок отделяли фильтрованием, промывали несколькими каплями ацетона, высушивали на воздухе при комнатной температуре, нагревали в течение нескольких минут над лампой и анализировали.

Растворимость. При указанных выше условиях получения концентрация плутония, остающегося неосажденным, оказалась равной 4,5 мг/л. Описываемое соединение растворимо в спирте [45].

Дихинолинийплутоний-(IV)-гексахлорид $[(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{PuCl}_6]$. Идентификация проведена посредством химического анализа (33,4% плутония и 28,0% хлора) [45].

Цвет светложелтый [45].

Метод получения. К 0,360 мл 4 М HCl прибавляли 13,4 мг хлорида Pu(IV) и 60 мг хлорида хинолиния [45]. Осадок отделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом, высушивали на воздухе при комнатной температуре, нагревали в течение нескольких минут над лампой и анализировали.

Растворимость. При указанных выше условиях получения концентрация плутония, остающегося неосажденным, равна 4,8 г/л [45].

Оксихлорид плутония (PuOCl). Идентификация проведена рентгенографическим методом [38].

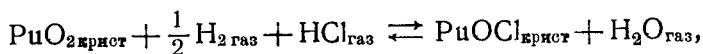
Цвет зеленый или голубовато-зеленый [47].

Кристаллическая структура тетрагональная [38]; $a_1 = 4,004 \pm 0,002$ кХ; $a_3 = 6,779 \pm 0,010$ кХ [12]. Пространственная группа $P4/nmm(D_{4h}^1)$ [38].

Плотность 8,81 [38].

Теплота образования оценена в $-222,6$ ккал · моль⁻¹ [2].

Метод получения. Обработка двуокиси * плутония при 650° смесью газов, получаемой барботированием водорода через 38%-ный раствор HCl при комнатной температуре [47]. Исследование равновесия этой реакции [47], протекающей по уравнению



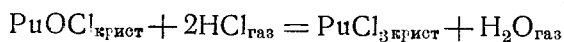
* В оригинале ошибочно указан трихлорид плутония. — Прим. перев.

показало, что свободная энергия реакции с точностью до ± 3 ккал определяется уравнением

$$\Delta F \text{ (ккал)} = -8,5 + \frac{9,5T}{1000}.$$

Если гексагидрат трихлорида плутония нагревать в запаянной трубке до 600° , часть соли превращается в оксихлорид плутония [47]. Одновременно образуется некоторое количество двуокиси плутония [47].

Реакции. При повышенных температурах оксихлорид окисляется водяным паром, образуя двуокись плутония, водород и хлористый водород. Для реакции



свободная энергия выражается [48] уравнением

$$\Delta F \text{ (ккал)} = (-20,8 \pm 0,7) + \frac{(30,9 \pm 0,8)T}{1000}.$$

Растворимость. Оксихлорид плутония нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах [47].

Гидрат хлорида плутоноила (?) $[\text{PuO}_2\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Твердого хлорида плутоноила не получено.

Растворимость превышает 1,8 плутония на литр в солянокислых растворах при pH, равном 3,5 [49].

Гидрат хлорида плутонила $[\text{PuO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. *Идентификация.* Состав соединения был установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: розоватый, кристаллический (Стадиер).

Метод получения. При упаривании солянокислого раствора хлорида плутонила * почти досуха образуется розовый кристаллический осадок его гидрата (Стадиер).

Растворимость. Концентрация плутония в водной фазе в равновесии с осадком, выделяющимся при упаривании, равна приблизительно 350 г/л при комнатной температуре (Стадиер).

Гидрат перхлората плутоноила (?) $[\text{PuO}_2\text{ClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. *Растворимость* Pu(V) в 0,04 M растворе перхлората натрия при pH, равном 3,5, превышает 5 г/л [49].

ПЛУТОНИЙ И БРОМ

Трибромид плутония (PuBr₃). *Идентификация* проведена рентгенографическим методом [38], а также путем химического анализа (49,1% брома [50] и $49,3 \pm 0,5\%$ брома [51], атомное отношение брома к плутонию 2,99 [52]).

Цвет светлозеленый [50], зеленый [52]. Расплавленный трибромид плутония зеленый при 685° , янтарный при 850° [43].

Точка плавления $685 \pm 15^\circ$ [50]; $681 \pm 5^\circ$ [43].

Кристаллическая структура ромбическая [38]; $a_1 = 12,62 \pm 0,05$ кХ; $a_2 = 4,09 \pm 0,03$ кХ; $a_3 = 9,13 \pm 0,04$ кХ [32]. Пространственная группа $C_{2h}^{17}(D_{2h}^{17})$ [38].

Плотность 6,69 [38].

Давление пара. Измерения [19] показали, что давление пара PuBr_3 (в миллиметрах ртутного столба) следует от 800 до 929° К уравнению

$$\lg p = (13,386 \pm 0,077) - \frac{(15,280 \pm 69)}{T}$$

* В оригинале здесь опечатка — указан «гидрохлорид Pu(VI)». — Прим. перев.

и от 929 до 1100° К уравнению

$$\lg p = (10,237 \pm 0,003) - \frac{(12,356 \pm 32)}{T}.$$

Значение точки плавления, вытекающее из этих данных и равное 655°, плохо согласуется с прямым наблюдением. Использованный для измерений давления пара трибромид мог содержать несколько процентов оксидтрибромида [19]. При другой обработке этих же данных, приняв, что ΔC_p для возгонки и испарения соответственно равны $-12 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ и $-16 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, получают [2] нижеследующие уравнения свободной энергии:

для возгонки

$$\Delta F (\text{кал}) = 82\,100 - 2,3(-12) T \lg T - 142,8 T$$

и для испарения

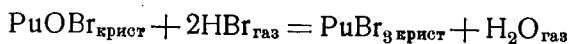
$$\Delta F (\text{кал}) = 72\,500 - 2,3(-16) T \lg T - 160,1 T.$$

Теплота образования $-198,8 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].

Методы получения. Методы получения трибромида плутония и трихлорида плутония (стр. 318) аналогичны. Однако трибромид плутония может быть получен из двуокиси плутония и газообразного безводного бромистого водорода без добавки водорода [52]. Образование трибромида плутония из металлического плутония и брома происходит легко при температуре 300—325° и давлении брома, равном 200 мм рт. ст. [52]. Обычные методы получения трибромида плутония включают взаимодействие различных бромлирующих агентов и двуокиси плутония. Как и при получении трихлорида плутония из двуокиси, реакция протекает быстрее, если используется умеренно прокаленный или низкотемпературный окисел (полученный вакуумной сушкой перекиси, сушкой гидроокиси при 70° или разложением оксалата), а не окисел, прокаленный выше 1000° [50]. Хороший метод получения трибромида плутония в количествах порядка 100 мг сводится к упариванию досуха кашицы $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в платиновой чашке на воздухе при 50° и к последующему нагреванию в кварцевой трубке в токе безводного бромистого водорода (температуру постепенно повышают от комнатной до 450° и затем трибромид выдерживают в течение примерно 2 час. при 570—600°) [50]. Первоначальное нагревание следует тщательно регулировать, с тем чтобы скорость подъема температуры не превышала 3 град·мин⁻¹. Другие методы [50] получения PuBr_3 включают взаимодействие сухого бромистого водорода с PuCl_3 , а также реакцию при 800° между $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и бромистой серой, получаемой пропусканием над серой брома при давлении 100 мм и температуре 120°. При 750—800° трибромид плутония заметно летуч и может быть очищен возгонкой в вакууме [52]. Твердый трибромид плутония можно получить из водных растворов трибромида упариванием досуха при комнатной температуре в присутствии избытка бромистого водорода или аммония. Упаривание производится в токе безводного бромистого водорода при давлении 15 мм. Сухое вещество нагревают постепенно до 300—350° в течение 6 час. [52]. Продукт, полученный таким путем, обычно содержит значительные количества оксидтрибромида.

Реакции. В кислороде при 100° или на воздухе при несколько более высокой температуре трибромид плутония превращается в двуокись [50]. Бром при давлении 200 мм не взаимодействует с PuBr_3 и не образует PuBr_4 при любой температуре, от комнатной до 400° [52]. Хотя расплавленный трибромид плутония медленно взаимодействует с кварцем ниже

850° [43], при проведении реакции между двуокисью плутония и бромистым водородом в кварце могут образовываться значительные количества оксидбромид плутония [52]. При помещении оксида внутри кварцевой трубки в платиновой лодочке образуются весьма небольшие количества оксидбромид [52]. При относительной влажности воздуха 30—40% трибромид плутония медленно гидратируется на воздухе и образует [52] голубой $\text{PuBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальные измерения значений константы равновесия реакции

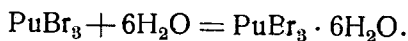


при различных температурах приводят к следующему уравнению для свободной энергии реакции [53]:

$$\Delta F \text{ (ккал)} = (-22,8 \pm 4) + \frac{(33,2 \pm 0,4) T}{1000}.$$

Растворимость. Чистый PuBr_3 легко растворяется в воде [50, 52].

Гексагидрат трибромид плутония $\text{PuBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Идентификация проведена рентгенографически [38] (вещество изоморфно с $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также путем определения увеличения в весе безводной соли [54] при ее гидратации



Цвет светлоголубой [50], зеленый [52].

Метод получения. Гексагидрат образуется при действии воздуха с относительной влажностью 30—40% на трибромид плутония в течение нескольких часов [50]. При более высокой влажности воздуха соль расплывается. Гексагидрат трибромид плутония можно дегидратировать до безводного трибромид плутония нагреванием в токе безводного бромистого водорода приблизительно до 225°. Для полного обезвоживания около 0,1 г соли требуется несколько часов [50].

Оксидбромид плутония (PuOBr). Идентификация проведена рентгенографически [38], а также посредством химического анализа [52] (атомное отношение брома к плутонию 0,94).

Цвет темнозеленый [52].

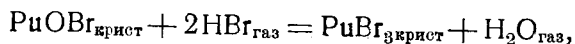
Кристаллическая структура тетрагональная [38]; $a_1 = 4,014 \pm 0,004 \text{ кХ}$; $a_3 = 7,556 \pm 0,011 \text{ кХ}$ [12]. Пространственная группа $P4/nmm(D_{4h}^7)$ [38].

Плотность 9,07 [38].

Теплота образования $-210 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].

Метод получения. Оксидбромид плутония получают действием на двуокись плутония при температуре около 750° газовой смесью, образующейся при барботировании бромистого водорода под давлением 400 мм через насыщенный водный раствор бромистоводородной кислоты при комнатной температуре [53]. Трибромид плутония частично превращается в оксидбромид при взаимодействии стехиометрических количеств PuBr_3 и H_2O в запаянной трубке при 400°. Оксидбромид плутония можно также получить действием на высушенную при 70° «гидроокись» плутония смесью газов, состоящей из водорода (700 мм), бромистого водорода (27 мм) и водяных паров (1,9 мм) при 800° [52].

Реакции. По значениям константы равновесия реакции



измеренным при различных температурах, было найдено [53] уравнение для свободной энергии реакции

$$\Delta F \text{ (ккал)} = (-22,8 \pm 0,4) + \frac{(33,2 \pm 0,4) T}{1000}.$$

Растворимость. Оксидбромид плутония нерастворим в воде, но легко растворим в разбавленных кислотах [52].

Гидрат тетрабромата плутония (?) $[\text{Pu}(\text{BrO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Твердого бромата плутония (IV) не получено. Pu(IV) при концентрации 8 г/л не осаждается из раствора состава [34] 1,5 М H_2SO_4 — 0,15 М KBrO_3 .

ПЛУТОНИЯ И ИОД

Триодид плутония (PuJ_3). Идентификация проведена рентгенографическим методом [38], а также химическим анализом [55] (атомное отношение иода к плутонию 2,37; низкое значение этого отношения обусловлено, повидимому, присутствием непрореагировавшего металла).

Цвет яркозеленый [55].

Точка плавления предсказана [2] равной приблизительно 777°.

Кристаллическая структура ромбическая [38]; $a_1 = 14,00 \pm 0,06$ кХ; $a_2 = 4,29 \pm 0,03$ кХ; $a_3 = 9,90 \pm 0,05$ кХ [32]. Пространственная группа C_{2v} (D_{2h}^{17}) [38].

Плотность 6,92 [38].

Давление пара. Константы уравнения свободной энергии

$$\Delta F = \Delta H_0 - 2,3\Delta C_p T \lg T + IT$$

оценены [2] равными: $\Delta H_0 = 69\,400$ кал; $\Delta C_p = -10$ кал·моль⁻¹·град⁻¹; $I = -120,3$ кал·моль⁻¹·град⁻¹ для возгонки и соответственно 59 500 кал; -12 кал·моль⁻¹·град⁻¹ и $-124,8$ кал·моль⁻¹·град⁻¹ для испарения.

Теплота плавления оценена в 12 ккал·моль⁻¹ [2].

Теплота образования оценена в -155 ккал·моль⁻¹ [2].

Метод получения. Триодид плутония можно получить действием безводного газообразного иодистого водорода (150 мм давления) на металлический плутоний при 450° [55]. При взаимодействии иодистого водорода с двуокисью плутония единственным продуктом реакции является оксиодид плутония [55].

Оксиодид плутония (PuOJ). Идентификация проведена рентгенографически [38] и химическим анализом [55] (отношение иода к плутонию 0,92).

Цвет яркозеленый [55].

Кристаллическая структура тетрагональная [38]; $a_1 = 4,034 \pm 0,002$ кХ; $a_3 = 9,151 \pm 0,015$ кХ [12]. Пространственная группа $P4/nmm$ (D_{4h}^{17}) [38].

Плотность 8,46 [38].

Теплота образования оценена [2] в -190 ккал·моль⁻¹.

Метод получения. Оксиодид плутония можно получить обработкой «гидроокси» плутония, высушенной при 70°, смесью газообразного водорода [20—40% (мол)] и иодистого водорода при 750° в течение нескольких часов [55]. Оксиодид можно также приготовить «мокрым» путем — добавлением избытка иодида аммония к раствору хлорида Pu(IV) в 6 М соляной кислоте, упариванием досуха при 250° в токе чистого иодистого водорода (60 мм давления) и последующим медленным нагреванием до 350° [55].

Растворимость. Оксиодид плутония трудно растворяется в воде, но легко растворяется в разбавленной серной кислоте [55].

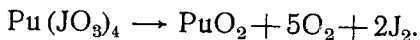
Триодат плутония [$\text{Pu}(\text{JO}_3)_3$]. Идентификация проведена посредством химического анализа (29,8% плутония и 69% JO) [36].

Цвет рыжевато-коричневый или светлорыжевато-коричневый [36].

Метод получения. Добавление 0,3 мл раствора сульфата Pu(III) в 0,2 М серной кислоте к 1,2 мл 0,02 М раствора иодата калия [36].

Растворимость. В 1 л раствора 0,017 М KJO₃ — 0,17 М H₂SO₄ растворяется 1,5 мг плутония [36].

Тетраиодат плутония Pu(JO₃)₄. Идентификация проведена посредством химического анализа (24,8% плутония и 74,9% иодата) [56], а также по изменению в весе [31] в результате реакции



Цвет светлорозовый [31, 56].

Кристаллическая структура. Получены только аморфные препараты.

Метод получения. Как

Таблица 70

Растворимость [34] Pu(JO₃)₄

Растворитель	Раствори- мость ^а , мг/л
0,1 М KJO ₃ — 1 М HNO ₃	3,7
0,1 М KJO ₃ — 2 М HNO ₃	5,4
0,1 М KJO ₃ — 3 М HNO ₃	6,6
0,1 М KJO ₃ — 4 М HNO ₃	13,7
0,1 М KJO ₃ — 5 М HNO ₃	46,5
0,1 М KJO ₃ — 6 М HNO ₃	94,5
0,15 М KJO ₃ — 1 М HNO ₃	1,6
0,15 М KJO ₃ — 2 М HNO ₃	2,1
0,15 М KJO ₃ — 3 М HNO ₃	2,5
0,15 М KJO ₃ — 4 М HNO ₃	6,9
0,15 М KJO ₃ — 5 М HNO ₃	16,5
0,15 М KJO ₃ — 6 М HNO ₃	24,9

^а В пересчете на плутоний.

видно из значений растворимости, приведенных в табл. 70, иодат Pu(IV) легко осаждается в присутствии 0,1 М иодата даже из 6 М азотной кислоты. Низкая растворимость иодата Pu(IV) может быть использована для отделения Pu(IV) от La(III).

Реакции. Тетраиодат плутония устойчив на воздухе при 70—80° и заметно негигроскопичен [56]. В результате обменной реакции при обработке тетраиодата концентрированными растворами аммиака получается «гидроокись» плутония (IV).

Растворимость. Равновесные данные по растворимости [34] приведены в табл. 70. Твердый иодат легко растворяется [31] в 6%-ном растворе SO₂ с восстановлением плутония до Pu(III).

Гидрат двойного иодата плутония и калия (?) [PuO₂(JO₃)₂ · 6KJO₃ × xH₂O (?)]. Идентификация проведена посредством химического анализа [36] (10,1% плутония и 59% JO₃⁻).

Цвет белый [36].

Метод получения. Соединение получено добавлением 1,5 мг Pu(VI) в 0,025 мл кислого раствора к 0,75 мл 0,02 М раствора иодата калия [36].

Растворимость. Раствор над осадком содержал 0,6 г плутония в литре [36]. Приведенный выше результат анализа указывает на то, что соединение сильно гидратировано.

ПЛУТОНИЙ И КИСЛОРОД

Одноокись плутония (PuO). Идентификация проведена рентгенографически [57].

Цвет и внешний вид: черный, напоминающий кокс с металлическим блеском [58].

Кристаллическая структура кубическая гранецентрированная [57]; $a = 4,948 \pm 0,002$ кХ [12].

Плотность $13,89 \pm 0,02$ [57].

Теплота образования. По приблизительной оценке значение теплоты образования PuO находится между -130 и -140 ккал · моль $^{-1}$ [2].

Метод получения. Соединение было получено восстановлением PuOCl парами бария при 1250° . Оно также часто получается в числе других продуктов реакции при попытках восстановления микроколичеств PuF_3 парами лития или бария в сосудах, стенки которых неполностью освобождены от сорбированных газов [58].

Растворимость. PuO легко растворяется в соляной кислоте более высокой концентрации, чем 1 М.

Полуторная окись плутония (?) [$\text{Pu}_2\text{O}_3 - \text{Pu}_4\text{O}_7$ (?)]. Идентификация проведена рентгенографически [57].

Цвет серебристый с полуметаллическим блеском [58].

Кристаллическая структура. Соединение диморфно. Структуры — кубическая объемноцентрированная [57] и гексагональная [59].

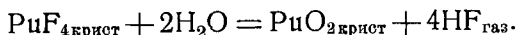
Теплота образования оценена в -387 ккал · моль $^{-1}$ [2].

Метод получения. При нагревании PuO_2 на танталовой или иридиевой нити до $1650-1800^\circ$ в глубоком вакууме [58] получается окисел переменного состава ($\text{PuO}_{1,5} - \text{PuO}_{1,75}$). Попытки получить Pu_2O_3 дегидратированием $\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ оказались безуспешными [58]. Реакция



протекает легко при температурах порядка нескольких сот градусов.

Двуокись плутония (PuO_2). Идентификация проведена рентгенографически [56], а также путем точного изучения стехиометрии реакции [26]



Цвет желтый или желто-зеленый [60]; темнокоричневый [31].

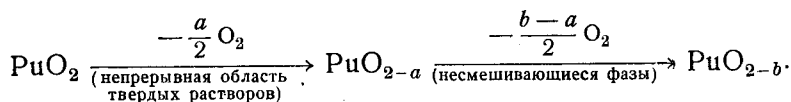
Кристаллическая структура кубическая гранецентрированная [57]; $a = 5,386 \pm 0,001$ кХ [12].

Плотность, вычисленная по рентгенографическим данным [57], равна $11,44 \pm 0,01$.

Летучесть. При нагревании двуокиси плутония до высокой температуры в вакууме ее летучесть постепенно увеличивается до значения, приблизительно в пять раз большего первоначального. При температуре выше 1520° давление летучих форм (в миллиметрах ртутного столба) следует уравнению

$$\lg p = 11,010 - \frac{27900}{T}.$$

Ввод в систему кислорода при низком давлении уменьшает давление в системе до его первоначального значения. Было высказано предположение, что описанные результаты [61] могут быть обусловлены протеканием в системе следующих процессов:



Природа летучих соединений не установлена.

Теплота образования оценена [2] в -251 ккал · моль $^{-1}$.

Методы получения. Прокаливание «гидроокиси», перекиси, оксалата, сульфата или нитрата $\text{Pu}(\text{IV})$, оксалата $\text{Pu}(\text{III})$ или нитрата плутонила на воздухе или в кислороде при температуре от 500 до 1000° . В случае оксалата $\text{Pu}(\text{III})$ чистая двуокись не получается, если прокаливание

вести при температуре ниже 800° [60]. Длительное прокаливание двуокиси при высоких температурах вызывает рост кристаллов, и препарат реагирует медленнее, чем окисел, полученный при более низких температурах.

Реакции. Двуокись плутония устойчива при 400° в присутствии кислорода (давление 70 ат) и при 800° в присутствии озона [62, 63]. В глубоком вакууме (давление 10^{-6} мм рт. ст.) при высокой температуре двуокись может быть подвергнута термическому разложению, причем образуются частично восстановленные окислы, состав которых лежит в пределах Pu_2O_3 — Pu_4O_7 [58]. В вакууме при 1000° двуокись темнеет, и это потемнение сохраняется при охлаждении до комнатной температуры [58]. Двуокись плутония в фарфоровой лодочке не восстанавливается до металла водородом при 1000° . Двуокись при умеренной температуре взаимодействует с газообразными галогеноводородами. В результате взаимодействия PuO_2 со смесью водорода и галогеноводородов (за исключением иодистого водорода) при температурах порядка нескольких сот градусов образуются тригалогениды плутония; иодистый водород дает оксиодид. Другие галогенирующие агенты, например четыреххлористый углерод и однохлористая сера, действуют на двуокись плутония легче, чем галогеноводороды [24, 40, 52, 55]. Двуокись плутония в графитовом тигле реагирует с H_2S при 1340° , причем образуется сульфид состава Pu_2S_3 — Pu_3S_4 , а при более низких температурах — диплутонийдиоксисульфид Pu_2O_2S [64]. Двуокись плутония взаимодействует с избытком графита при 1200 — 1500° , образуя карбид [65]; с метаном при 1500° она дает окисел Pu_2O_3 — Pu_3O_4 [66].

Растворимость. Сильно прокаленная двуокись растворяется исключительно трудно. Она медленно растворяется в горячих концентрированных кислотах (серной, соляной, бромистоводородной или иодистоводородной), а также в нагретой 10 М азотной кислоте, содержащей HF в 0,005 М концентрации. Иногда удается достичь растворения сплавлением с пиросульфатом калия [31]. Двуокись плутония, полученная при слабом прокаливании, легко растворяется в горячей концентрированной серной или азотной кислотах [31].

Перекись плутония(IV) ($PuO_{3+x}A_{1-x} \cdot 2 - 3H_2O$). Идентификация проведена рентгенографическим методом [67] и посредством химического анализа [31, 68, 69].

Цвет оливково-зеленый при осаждении избытком перекиси водорода из растворов с высокой концентрацией сульфата при 60° ; при осаждении в отсутствие сульфата или при наличии избытка плутония перекись его имеет светлозеленый цвет [69].

Состав перекиси плутония, полученной осаждением из кислых растворов, был предметом обширных исследований [68, 69]. Плутоний, присутствующий в этих осадках, находится в четырехвалентном состоянии. Если перекись осаждается в присутствии избытка плутония, отношение перекисного кислорода к плутонию не превышает 3, но, если налицо избыток перекиси водорода, это отношение может увеличиться, повидимому, вследствие того, что добавочный перекисный кислород идет на связывание слоев решетки. При осаждении перекиси из чистых водных растворов серной, азотной или соляной кислот в осадках обнаруживаются соответствующие анионы в заметных количествах [68]. В осадках, полученных из сернокислых растворов, молярное отношение сульфатных ионов к плутонию составляет 0,32—0,33 [31, 68]. Осадки, получающиеся в растворах других кислот, исследованы менее подробно [68]. Эти исследования показывают, что в осадках, образующихся в азотнокислых растворах, содержание нитратных ионов колеблется в широких пределах,

тогда как в осадках, полученных из солянокислого раствора, мольное отношение ионов хлора к плутонию постоянно и равно около 0,48. Сульфатные ионы значительно более прочно связываются осадком, чем нитратные ионы или ионы хлора. Даже при относительно низких концентрациях сульфатных ионов в солянокислых или азотнокислых растворах сульфатные ионы количественно извлекаются осадком перекиси плутония [68]. Существуют данные, показывающие, что при высушивании осадков перекиси плутония происходит их частичное разложение, особенно заметное в случае сульфатных осадков перекиси [69]. По этой причине анализы сухих осадков, вероятно, не дают значений содержания перекисного кислорода, соответствующих первоначальному их составу.

Кристаллическая структура. Существуют, по меньшей мере, две кристаллические формы [67] перекиси плутония. Структура одной из них определена несколько неточно и, вероятно, является гранецентрированной кубической с $a = 16,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$ [57]. Другая форма обладает слоистой структурой, состоящей из как бы сложенных в штабель пластинок, имеющих двухмерную гексагональную решетку с параметром $a_1 = 4,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [57]. Эта форма изоморфна с одной из форм сульфатной перекиси тория, полученной осаждением из растворов с низкой кислотностью ($0,1 \text{ M H}^+$) [68]. Было высказано предположение [68], что гексагональная слоистая структура содержит только плутоний и перекисный кислород в мольном отношении 1 : 3 и что слои этой структуры удерживаются вместе различными анионами, расположенными между ними в более или менее случайном порядке. Приведенная выше формула основана на этом предположении.

Метод получения. Перекись плутония (IV) образуется при действии перекиси водорода на кислые растворы Pu(III), Pu(IV), Pu(V) или Pu(VI). Хотя Pu(IV) в разбавленных растворах соляной, азотной и хлорной кислот восстанавливается перекисью водорода до Pu(III), одновременно происходит и его окисление, причем наступает стационарное состояние [70]. При умеренных концентрациях перекиси водорода и плутония осаждение перекиси плутония легко происходит при кислотностях от 1 до 3 M. Осаждению зеленой перекиси часто предшествует скоропреходящее появление коричневого и темнокрасного перекисных комплексов плутония (IV) [31, 70].

Реакции. Осадки перекиси плутония легко растворяются в растворах хлорида олова(II), иодида калия, перманганата калия, сульфата церия и т. п. с разрушением перекиси и восстановлением или окислением плутония [69, 71, 72]. Перекись плутония можно быстро растворить в разбавленных серной, соляной и азотной кислотах при нагревании в присутствии платиновой проволоки [73]. При высушивании под пониженным давлением промытого осадка перекиси плутония происходит частичная потеря перекисного кислорода [69]. Атомное отношение перекисного кислорода к плутонию уменьшается от 3,0 до 2,0 при высушивании в сухой атмосфере под давлением 150 мм рт. ст. в течение 14 суток или при высушивании в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) в течение 10 суток [69]. Продолжительное высушивание при комнатной температуре и пониженном давлении приводит к превращению части перекиси в PuO_2 [69]. При концентрации водородных ионов ниже $0,1 \text{ M}$ получаются ненормально низкие значения растворимости, обусловленные гидролизом и соосаждением гидроокиси [74].

Растворимость. Значения растворимости приведены в табл. 71.

Гидрат гидроокиси плутония (III) $[\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Таблица 71

Растворимость перекиси плутония в различных кислотах [68]

H_2O_2 , моли/л	H_2SO_4 , моли/л	HNO_3 , моли/л	HCl , моли/л	Кажущаяся раствори- мость ^а , мг/л
3,3	0,5	0	0	10,7
3,3	0,5	0	0	5,1
3,3	0,25	0,5	0	5,4
3,3	0,25	0,5	0	3,3
3,3	0,25	1,5	0	6
3,3	0	1,0	0	31
3,3	0	1,0	0	15
3,3	0	1,0	0	29
1,67	0	1,0	0	62
1,67	0	0	1,0	245
1,78	0	0	1,0	153

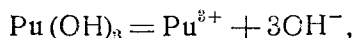
^а В пересчете на плутоний.

Цвет светлоголубой [75], грязноглубой [31].

Метод получения. Осаждение $\text{Pu}(\text{III})$ щелочами, например действием избытка аммиака на раствор хлорида $\text{Pu}(\text{III})$ [31, 75].

Реакции. Влажная гидроокись легко окисляется на воздухе. В 1 М растворе OH^- гидроокись плутония (III) способна восстанавливать воду до OH^- и водорода, хотя реакция протекает медленно. Попытки получить полуторную окись плутония дегидратацией $\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 350° в вакууме приводят к образованию PuO_2 [75], а не Pu_2O_3 .

Растворимость. Кажущаяся растворимость $\text{Pu}(\text{OH})_3$, определенная по полноте осаждения $\text{Pu}(\text{III})$ в 5 М растворе аммиака, равна приблизительно 90 мг/л (Смит). Это значение не отвечает равновесию для реакции



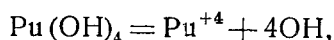
константа равновесия которой K должна быть порядка 10^{-22} .

Гидрат гидроокиси плутония (IV) $[\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет темнозеленый [76], оливково-зеленый [77], бледнозеленый [31]. «Гидроокись», высушенная в печи при 70° или высушенная при комнатной температуре в вакууме, окрашена в черный цвет [78].

Метод получения. Осаждение $\text{Pu}(\text{IV})$ избытком едкого натра, едкого кали или аммиака. Имеются данные об образовании в небольшой степени основных солей при осаждении из сульфатных или нитратных растворов [79]. «Гидроокись» в противоположность полимерному $\text{Pu}(\text{IV})$ обычно легко растворяется в сильных кислотах, хотя при этом необходимо принимать меры против образования полимера, поддерживая во время растворения высокую концентрацию водородных ионов. «Гидроокись», высушенная на воздухе при 70°, содержит кристаллиты двуокиси плутония с линейными размерами около 30 Å [78] и при нагревании до несколько более высокой температуры превращается в двуокись [78]. Высушенная в печи «гидроокись» широко используется в качестве исходного материала при получении галогенидов плутония.

Растворимость. Значения, приведенные в табл. 72 и 73, относятся к состояниям, близким к равновесию гидратированного Pu(IV) с «гидроокисью» плутония в различных растворах солей. Константа равновесия реакции



по неопубликованным данным Конника и Каша, равна приблизительно $7 \cdot 10^{-56}$.

Таблица 72

Растворимость «гидроокиси» Pu(IV) в растворах сульфат натрия — серная кислота и перхлорат натрия — хлорная кислота [80]

Водная фаза	pH	Растворимость ^а , мг/л	Примечания
0,01 M Na ₂ SO ₄	2,50—2,90	lg S = 6,0—pH ^б	{ Продолжительность выдержи- вания для достижения равновесия от 2 до 5 суток Твердая фаза желто-коричневая
0,01 M Na ₂ SO ₄	3,0 —4,2	lg S = 3,4—pH ^б	
0,1 M Na ₂ SO ₄	5,40	0,018	
0,341 M Na ₂ SO ₄	2,11	409	
0,406 M Na ₂ SO ₄	3,09	30	Продолжительность выдержи- вания 29 суток
0,333 M Na ₂ SO ₄	3,88	4,7	Твердая фаза зеленовато-коричневая. Продолжительность выдерживания 29 суток
0,333 M Na ₂ SO ₄	4,25	2,9	Твердая фаза светлозеленая. Продолжительность выдерживания 29 суток
0,1 M NaClO ₄		lg S = =2,11—0,83 pH ^б	Для интервала pH 2,60—3,25

^а В пересчете на плутоний.

^б Растворимость выражена в форме уравнения для указанного интервала pH.

Таблица 73

Растворимость «гидроокиси» плутония (IV) в 1 M растворе сульфата натрия при различных значениях pH [80]

pH	Растворимость ^а , мг/л	Продолжительность выдерживания для достижения равновесия, сутки	pH	Растворимость ^а , мг/л	Продолжительность выдерживания для достижения равновесия, сутки
1,91	2390	15	6,25	1,11	6
2,23	860	8	2,44	204	27
2,69	274	7	2,80	66	27
3,21	355	6	3,15	65	26
3,60	300	6	3,35	16	24
4,15	217	2	3,64	48	24
4,17	71	6	3,90	111 (?)	24
5,09	16	2	6,2	5,9	22

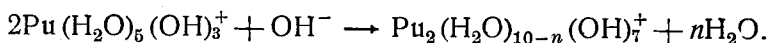
^а В пересчете на плутоний.

Для растворимости «гидроокиси» в карбонатных растворах сообщаются нижеследующие данные: в 1 М Na_2CO_3 при комнатной температуре [81] растворяется 1572 мг плутония на литр; в 2,5 М Na_2CO_3 — 140 мг/л [81] и в 2,70 М Na_2CO_3 — приблизительно 170 мг/л при 25° [80]. При нагревании «гидроокиси» $\text{Pu}(\text{IV})$ с 2,79 М Na_2CO_3 при температуре около 80° в течение часа растворяется 67 мг плутония на литр [82]. При перемешивании гидроокиси плутония (IV) с 0,53 М Na_2CO_3 при 25° в течение 15 мин. плутония растворяется около 100 мг/л [82]. «Гидроокись», высушенная в печи при 100°, легко растворяется в 1 н. минеральных кислотах [31].

Полимерная или коллоидная гидроокись плутония (IV) $[\text{Pu}_r(\text{H}_2\text{O})_r \times (\text{OH})_y]$ [83]. *Идентификация.* Полимерный или коллоидный $\text{Pu}(\text{IV})$ представляет собой катионные агрегаты гидроокиси или гидратированной окиси плутония, состоящие из частиц высокого молекулярного веса, могущих достигать коллоидных размеров [84, 85]. Полимер обнаруживает характерное поведение при осаждении [83, 86] и ярко выраженную нерастворимость в кислых растворах [86, 87]. Растворы полимерного $\text{Pu}(\text{IV})$ имеют характерный спектр поглощения, который различается в некоторых деталях в зависимости от истории исследуемого образца [87].

Цвет яркозеленый [86].

Методы получения. 1. На «гидроокись» плутония (IV) действуют водородными ионами в количестве меньше чем 4 экв на моль плутония [88]. 2. В растворе нитрата плутония (IV) создают концентрацию водородных ионов, равную 0,1 М, и раствор оставляют стоять или нагревают [86]. 3. Выпускают по каплям концентрированный раствор $\text{Pu}(\text{IV})$ в довольно крепкой кислоте в кипящую воду [89]. Полимеризация, как полагают, происходит согласно реакции типа



Стойкость полимера по отношению к кислотам заметно увеличивается при нагревании. Полимер часто получается в некоторых количествах при осаждении $\text{Pu}(\text{IV})$ из щелочного раствора с последующим растворением в кислоте. Благодаря нерастворимости полимера его образование часто вызывает значительные трудности при работе с $\text{Pu}(\text{IV})$ в разбавленных кислых или основных растворах. Заметные количества полимера могут адсорбироваться поверхностью стекла [90].

Реакции. Реакция полимеризации обратима, но обратная реакция обычно протекает медленно [87, 91]. Реакция деполимеризации, повидимому, является реакций первого порядка [87]. Растворы полимерного $\text{Pu}(\text{IV})$ ведут себя довольно характерно при осаждении. Их поведение указывает, что частицы полимера обладают в среднем одним или двумя положительными зарядами на 40 плутониевых атомов [83, 84, 86]. Экспериментальное исследование диффузии и центрифугирование на больших скоростях показали, что эти катионные агрегаты $\text{Pu}(\text{IV})$ могут иметь средний молекулярный вес порядка нескольких сотен тысяч или миллионов [84, 85, 92].

Тетрагидрат диплутонита натрия (?) $[\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (?)]$. *Идентификация* проведена рентгенографически [93]. Соединение изоморфно с аналогичным калиевым соединением; состав последнего точно не известен.

Цвет серый [94].

Кристаллическая структура гексагональная [93].

Метод получения. В $2 \cdot 10^{-3}$ М растворе нитрата $\text{Pu}(\text{VI})$ при помощи едкого натра концентрацию водородных ионов довели до $\text{pH} = 11,8$,

и раствор оставляли стоять в течение 14 суток. По истечении 10 суток наблюдалось выпадение сероватого осадка. После 14 суток стояния pH раствора снизился до 9,1, а концентрация плутония — до 0,52 г/л [82]. Осадок был отделен, промыт и направлен на рентгенографическое исследование.

Тетрагидрат диплутонита калия (?) $[K_2Pu_2O_6 \cdot 4H_2O (?)]$. *Идентификация.* Вышеуказанная формула была предложена [95] для серовато-белого соединения, которое осаждается, когда раствор нитрата плутония (после доведения его pH до 6) оставляют стоять на несколько часов. Высушенный осадок содержит приблизительно 63% плутония и 8—12% калия [95]. Осадок является, повидимому, соединением Pu(V), поскольку при растворении он может давать 85% (или более) пентавалентного плутония [95].

Кристаллическая структура гексагональная [96].

Методы получения. 1. В растворе нитрата Pu(VI) pH устанавливают от 6 до 8 при помощи едкого кали и раствор оставляют стоять при комнатной температуре [97—99]. 2. К Pu(VI) в 35%-ном растворе K_2CO_3 добавляют 0,1 M раствор Na_2SO_3 при комнатной температуре [95]. В обоих случаях осаждение происходит медленно.

Реакции. При прокаливании осадка до 400—500° цвет его изменяется от белого до зеленого и желто-зеленого [97]. Изменение окраски сопровождается прогрессивным увеличением содержания плутония.

Растворимость. Вещество легко растворяется в соляной, хлорной и азотной кислотах умеренных концентраций с образованием смеси Pu(IV) и Pu(VI) [98, 99]. Растворимость осадка в 45%-ном растворе поташа равна приблизительно 22 мг плутония на литр [98].

Тетрагидрат диплутонита аммония (?) $[(NH_4)_2Pu_2O_6 \cdot 4H_2O (?)]$. *Идентификация* проведена рентгенографически [93]. Соединение изоморфно с аналогичным калиевым соединением.

Цвет серый [94], желто-коричневый [31].

Кристаллическая структура гексагональная [93].

Метод получения. В 0,02 M растворе нитрата плутония (VI) pH был установлен около 9 добавлением аммиака. Осадок выпал после стояния в течение 7 час. при комнатной температуре. Раствор оставили еще на 14 суток. После этого осадок был отделен, промыт, высушен и направлен на рентгенографический анализ [94]. Желто-коричневый препарат был получен [31] при добавлении аммиака к горячему раствору Pu(VI).

Плутонат магния (?). *Идентификация.* Прямых данных относительно состава предполагаемого соединения нет.

Метод получения. 0,0075 M раствор Pu(IV) в 1,1 M азотной кислоте [100] окисляли до Pu(VI) добавлением твердой окиси серебра и смешивали с растворами нитрата магния и аммиака, причем конечные концентрации оказались равными 0,0019 M (Pu(VI) — 0,1 M Mg^{2+} — 6 M NH_4OH). Полученный таким путем осадок является, как полагают, плутонатом магния.

Растворимость. Кажущаяся растворимость [100] плутоната магния и начальные условия осаждения даны в табл. 74. Приведенные значения растворимости заставляют предполагать, что выпавшая вначале твердая фаза нестабильна или что растворимость увеличивается из-за поглощения углекислоты из воздуха.

Плутонат кальция (?). *Идентификация.* Прямых данных относительно состава предполагаемого соединения нет.

Метод получения. 0,0075 M раствор Pu(IV) в 1,1 M азотной кислоте [100] окисляли до Pu(VI) добавлением твердой окиси серебра,

после чего смешивали с растворами нитрата кальция и аммиака, причем конечные концентрации были: 0,0019 М Рu(VI) — 0,1 М Ca^{2+} — приблизительно 6 М NH_4OH . Полученный таким путем осадок является, как полагают, плутонатом кальция.

Растворимость. Кажущаяся растворимость [100] плутоната кальция в маточном растворе в различные моменты времени после осаждения

Таблица 74

Кажущаяся растворимость [100]
плутоната магния^а

Время после осаждения, мин.	Кажущаяся растворимость ^б , мг/л
5	69,2
15	49,3
30	36,4 ^в
60	39,3
135	63,9

^а Начальные условия осаждения: 0,1 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — 0,0019 М Рu(VI) — приблизительно 6 М NH_4OH .

^б В пересчете на плутоний.

^в Второй препарат магниевого соединения обладал растворимостью, равной 18 мг плутония на литр, примерно через 30 мин. после смешения реагентов [100].

Таблица 75

Кажущаяся растворимость^а плу-
тоната кальция [100]

Время после осаждения	Кажущаяся растворимость ^б , мг/л
10 мин.	338
30 »	313
60 »	290
1,5 часа	332
2,5 »	316
6,25 »	411
42,75 »	536

^а Начальные условия осаждения: 0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — 0,0019 М Рu(VI) — приблизительно 6 М NH_4OH .

^б В пересчете на плутоний.

приведена в табл. 75. Увеличение кажущейся растворимости после длительного стояния свидетельствует о постепенном изменении состава твердой фазы или об увеличении растворимости благодаря образованию карбонатных комплексов при поглощении углекислоты из воздуха.

Плутонат бария (?). Идентификация. Прямых данных относительно состава твердой фазы нет. Предполагают, что состав этого соединения подобен составу ураната бария.

Цвет светлорыжий [101], темный красно-коричневый [102, 103].

Методы получения. 1. Азотнокислый раствор плутония [101] окисляли до Рu(VI) нагреванием с избытком бромата калия, после чего плутоний осаждали гидроокисью бария. При растворении осадка в азотной кислоте было обнаружено, что плутоний находится в шестивалентном состоянии [101]. 2. Плутоний (VI) в азотнокислом растворе [102, 103] титровали раствором гидроокиси бария до рН, равного 11,3, раствор нагревали до 90° в течение 2 час. и оставляли стоять при комнатной температуре на 9 суток. При этом выпадал темный красно-коричневый осадок. В этот момент кажущаяся растворимость соединения составляла 0,15 г плутония на литр. 3. Раствор Рu(IV) 0,0075 М концентрации в 1,1 М азотной кислоте [100] окисляли до Рu(VI) добавлением твердой окиси серебра. Для образования осадка к раствору плутония добавляли растворы нитрата бария и аммиака до получения концентраций 0,0019 М Рu(VI) — 0,1 М Ba^{2+} — 5 М NH_4OH .

Растворимость. Концентрация плутония, оставшегося неосажденным из раствора состава Рu(VI) — 0,25 М Ba^{2+} — 0,1 М OH^- , через 15 мин. после смешения реагентов оказалась равной 35 мг/л. Через 14 час.

кажущаяся растворимость уменьшилась до 12 мг плутония на литр [101]. Значения кажущейся растворимости плутоната бария в различные моменты времени после осаждения приведены в табл. 76 и 77.

Таблица 76

Кажущаяся растворимость плутоната бария^а в 0,1 М Ва(NO₃)₂—5 М NH₄OH [100]

Время после осаждения, мин.	Кажущаяся растворимость ^б , мг/л
0	112
10	87
25	89
55	119
115	122

^а Начальные условия осаждения: 0,1 М Ва(NO₃)₂—0,0019 М Рu (VI) — приблизительно 5 М NH₄OH.

^б В пересчете на плутоний.

Таблица 77

Кажущаяся растворимость плутоната бария^а в 0,1 М Ва(NO₃)₂—6 М NH₄OH—1 М NaOH [100]

Время после осаждения, мин.	Кажущаяся растворимость ^б , мг/л
10	282
20	245
30	275
55	279
165	172
900	56

^а Начальные условия осаждения: 0,1 М Ва(NO₃)₂—0,0019 М Рu (VI) — приблизительно 6 М NH₄OH—1 М NaOH.

^б В пересчете на плутоний.

Плутонат лития (?). Идентификация. Прямых данных относительно состава твердой фазы нет.

Цвет и внешний вид: темнокоричневый, кристаллический [104].

Метод получения тот же, что и для плутоната аммония (см. ниже), только вместо аммиака применяли гидроокись лития. Осаждение проводили при комнатной температуре [104].

Растворимость в воде хорошо промытого осадка беспорядочно колебалась в пределах 4,3—7,1 г/л [104].

Плутонат натрия (?). Идентификация. Состав соединения был выведен на основании метода его получения.

Цвет от темнокоричневого до рыжевато-коричневого [104].

Метод получения тот же, что и для плутоната аммония (см. ниже), только вместо аммиака применяли едкий натр [104]. Осадки были получены как при 90°, так и при комнатной температуре.

Растворимость в воде хорошо промытого осадка беспорядочно колебалась от 9 до 15 г плутония на литр [104].

Плутонат калия (?). Идентификация. Состав соединения был установлен по методу его получения.

Цвет от темнокоричневого до светлосерого [104].

Метод получения тот же, что и для плутоната аммония (см. ниже), только вместо аммиака применяли едкое кали [104]. Осадки были получены как при 90°, так и при комнатной температуре.

Растворимость [104] в воде хорошо промытого осадка беспорядочно колебалась от 0,6 до 1,1 г плутония на литр.

Плутонат аммония (?). Идентификация. Состав соединения был установлен по методу его получения.

Цвет коричневый [104].

Метод получения. К 0,13 М раствору Рu(VI) в 5 М азотной кислоте добавляли концентрированный свободный от карбоната раствор аммиака в количестве, достаточном для нейтрализации кислоты и создания избытка аммиака в 10% (мол.) сверх необходимого для осаждения плу-

тония в виде $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$. Делались попытки провести осаждение как при 90° , так и при комнатной температуре, но осадок получался только при нагревании [104].

Растворимость. Часть осадка, полученного описанным выше путем, была промыта и помещена в воду, и в последующие дни производилось определение растворимости. Оказалось, что растворимость беспорядочно колеблется от 0,8 до 5,6 г плутония на литр [104].

Плутонат цезия (?). Идентификация. Состав соединения был выведен на основании метода его получения.

Цвет темнокоричневый [104].

Метод получения тот же, что и для плутоната аммония (см. выше), только вместо аммиака брали гидроокись цезия [104]. Осаждение производили при комнатной температуре.

Растворимость. У образцов хорошо промытого осадка при помещении в воду обнаруживали переменную растворимость от 1 до 15 г плутония на литр [104].

ПЛУТОНИЙ И СЕРА

Сульфид плутония (PuS). Идентификация проведена рентгенографически [105] и на основе неполного химического анализа [64].

Цвет золотисто-бронзовый [64].

Кристаллическая структура кубическая гранецентрированная; структура типа NaCl [105]; $a = 5,525 \pm 0,001$ кХ [106].

Плотность 10,60 [105].

Метод получения. Соединение было получено случайно при попытке восстановить трифторид плутония парами бария в тигле из сульфида бария [64].

Диплутонийтрисульфид-триплутонийтетрасульфид ($\text{Pu}_2\text{S}_3 - \text{Pu}_3\text{S}_4$). Идентификация проведена рентгенографическим методом [105]; обнаружен изоморфизм с $\text{Ce}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_3\text{S}_4$. Химическим анализом одного препарата (не изоморфного с $\text{Ce}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_3\text{S}_4$) найдено $16,34 \pm 0,3\%$ серы и $83,0 \pm \pm 0,1\%$ плутония [64].

Цвет черный, блестящий [64]; черный с пурпурным оттенком [64].

Кристаллическая структура кубическая объемноцентрированная [105]; $a = 8,4373 \pm 0,0005$ кХ [107]. Пространственная группа $I43d(T_d^2)$ [105].

Теплота образования оценена [2] в -286 ккал · моль $^{-1}$.

Методы получения. Сульфид плутония, по данным рентгенографического анализа изоморфный с $\text{Ce}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_3\text{S}_4$, был получен медленным нагреванием до 1340° сухой «гидроокиси» плутония в графитовом тигле в атмосфере безводного сероводорода. Температуру 1340° поддерживали в течение 2 час. [64]. Второй образец [64] был получен нагреванием 5 мг трихлорида плутония в кварцевом тигле в токе сероводорода. Систему 1 час выдерживали при температуре 840° и еще 1 час — при 916° . Результат анализа этого образца приведен при указании методов идентификации.

Диплутонийдиоксисульфид ($\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$). Идентификация рентгенографическим методом [105].

Цвет: обладает металлическим блеском [64].

Кристаллическая структура гексагональная [105]; $a_1 = 3,919 \pm \pm 0,003$ кХ; $a_3 = 6,755 \pm 0,010$ кХ [108]. Пространственная группа $C3m(D_{3d}^3)$ [108].

Плотность 9,95 [105].

Метод получения. Технический сероводород пропускали при атмосферном давлении над фосфорным ангидридом и затем через

реакционную трубку, которая содержала 3,5 мг плутония в виде сухой «гидроокиси» плутония в графитовом тигле. Температуру постепенно в течение часа повышали до 1225—1300° и поддерживали на этом уровне еще 30 мин. [64].

Гидрат сульфита плутония(III) (?) $[\text{Pu}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Идентификация ненадежна. Химическим анализом обнаружено приблизительно 1,75 моля сульфита на моль плутония [109].

Цвет голубой [109].

Метод получения. 7,5 мг Pu(IV) в 0,3 мл 1 М соляной кислоты восстанавливали до Pu(III) сернистым ангидридом и разбавляли до 3 мл 4 М раствором сульфита аммония. В результате был получен голубой осадок [109].

Гидрат сульфита плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{SO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Зеленый осадок соединения плутония неизвестного состава был получен [109] из сульфитного раствора Pu(IV) при pH приблизительно равном 4. Четырехвалентный плутоний устойчив в 0,2—4 М растворах сульфита аммония при pH от 4 до 7 [109].

Гидрат сульфита плутонила (?) $[\text{PuO}_2\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. 10 мг Pu(VI) в 0,2 мл 1 М азотной кислоты добавляли к 2,5 мл 4 М раствора сульфита аммония. При этом получался объемистый оранжевый осадок. При перемешивании осадок растворялся [109].

Гепта(?)гидрат сульфата плутония(III) $[\text{Pu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7(?)\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [104] ($\text{Pu} - 53,5 \pm 1,1\%$; $\text{SO}_4^{2-} - 31,2 \pm 2\%$; $\text{H}_2\text{O} - 14,2 \pm 0,2\%$).

Цвет фиолетовый [104]. Безводное соединение, полученное высушиванием гидрата на воздухе при 130—150° до постоянного веса, окрашено в светлый голубовато-серый цвет [104].

Метод получения. 0,52 М раствор сульфата плутония (IV) в 0,1 М серной кислоте насыщали сернистым газом в течение 18 час. В результате был получен зеленый осадок. Последний растворялся при нагревании с раствором до 80—90° в течение часа, в результате чего раствор приобретал фиолетовую окраску. К раствору добавляли этиловый спирт в количестве, достаточном для доведения его концентрации до 30% (объемн.). При добавлении первых порций спирта образовывался белый осадок, который снова растворялся при перемешивании. После этого без перемешивания снова добавляли спирт в количестве, достаточном для достижения концентрации 50% (объемн.). Образовывался белый осадок, который через несколько часов превращался в хорошо образованные фиолетовые кристаллы. Кристаллы промывали сперва 50%-ным и затем 95%-ным этиловым спиртом, после чего высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение ночи. Анализ [104] кристаллов давал указанный выше состав.

Реакции. Гептагидрат может быть дегидратирован при 130—150° до светлого голубовато-серого безводного соединения [104].

Растворимость. Приблизительные значения растворимости [104]: более 125 г плутония на литр в 0,1 М серной кислоте; 3,8 г/л в 0,5 М серной кислоте, содержащей 50% (объемн.) этилового спирта, и 0,8 г/л в 0,025 М серной кислоте, содержащей 75% (объемн.) этилового спирта.

Тетрагидрат натрийплутоний-(III)-дисульфата $[\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа ($45,6 \pm \pm 0,3\%$ плутония) [110].

Цвет небесно-голубой [110].

Метод получения. К 0,600 мл 0,5 М раствора сульфата натрия добавляли 0,1 мл 0,13 М раствора сульфата Pu(III) , содержащего H_2SO_4

в 2 М концентрации, и 0,050 мл метилового спирта [110]. Осадку в течение часа давали осесть, затем промывали его и высушивали, как указано ниже для $\text{TiPu}(\text{SO}_4)_2$.

Растворимость при описанных выше условиях получения [110] равна 1,2 г плутония на литр.

Тетрагидрат таллий-(I)-плутоний-(III)-дисульфата $[\text{TiPu}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация посредством химического анализа ($33,65 \pm \pm 0,05\%$ плутония) [110].

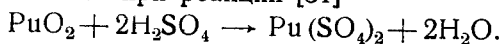
Цвет светлоголубой; соединение кристаллическое [110].

Метод получения. К 0,24 мл раствора, содержащего 5,3 мг Ti(I) и 6,2 мг Pu(III) в виде сульфатов приблизительно в 0,6 М серной кислоте, добавляли 0,05 мл метилового спирта [110] [раствор сульфата плутония(III) был получен восстановлением сульфата плутония(IV) водородом в присутствии платиновой черни]. Осадку в течение часа давали осесть и затем отделяли от раствора центрифугированием. Кристаллы промывали четыре раза 50%-ным этиловым спиртом 0,1 М по серной кислоте, дважды метиловым спиртом, высушивали в токе воздуха, а затем в течение 15 час. на воздухе при комнатной температуре.

При осаждении из 1,4 мл раствора приблизительно в 0,5 М серной кислоте, содержащей 87,6 мг Ti(I) , 3,6 мг Pu(III) и 0,1 мл метилового спирта, в осадке оказалось 15,5% плутония [110].

Растворимость при осаждении по первой прописи [110] равна 2,9 г плутония на литр.

Сульфат плутония (IV) $[\text{Pu}(\text{SO}_4)_2]$. Идентификация проведена определением изменения веса при реакции [31]



Цвет светлорозовый [31].

Метод получения. Упаривание растворов Pu(IV) , содержащих свободную серную кислоту, с последующим осторожным прокаливанием для удаления избытка кислоты [31].

Реакции. Безводный сульфат устойчив на воздухе и в таком виде может быть легко взвешен [31].

Растворимость. В разбавленных минеральных кислотах растворим [31].

Тетрагидрат сульфата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [111] ($47,4 \pm 0,4\%$ плутония, $38,4 \pm 0,3\%$ SO_4^{2-} ; 85,8% $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ [31] и 13,1% H_2O).

Цвет от светлого кораллово-розового до светлого красновато-коричневого [111].

Методы получения. 1. Кристаллизация из разбавленного сернокислого раствора (31). 2. Смешивание 0,225 мл 0,46 М сульфата плутония(IV) в 0,1 М серной кислоте, 0,030 мл 18 М серной кислоты и 0,10 мл метилового спирта с последующим отстаиванием в течение 16 час. при комнатной температуре [111]. Дополнительно добавляли 0,025 мл 18 М серной кислоты, после чего смесь встряхивали. По истечении 16 час. осадок промывали сперва 50%-ным, а затем абсолютным метиловым спиртом. Промытый и высушенный на воздухе осадок анализировали. Результаты анализа приведены выше.

Реакции. Тетрагидрат может быть высушен до постоянного веса нагреванием на воздухе до 153° . При этом получается $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ [111]. Дальнейшее нагревание до 280° вызывает частичное разложение с образованием основного сульфата [111]. При прокаливании сульфата

плутония на воздухе приблизительно при 800° он полностью превращается в двуокись (Перльман).

Растворимость. Данные по растворимости приведены в табл. 78.

Таблица 78

Растворимость $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [111]

Состав раствора	Растворимость ^a , г/л
0,1 М H_2SO_4	> 125
1,0 М H_2SO_4	~ 90
9,0 М H_2SO_4	1,66
12,0 М H_2SO_4	3,13
2,7 М H_2SO_4 — 26% (объемн.) CH_3OH	5,6
7,2 М H_2SO_4 — 20% (объемн.) CH_3OH	0,20
0,2 М H_2SO_4 — 0,25 М Cs_2SO_4 — 29% (объемн.) CH_3OH	0,26
0,2 М H_2SO_4 — 0,34 М Na_2SO_4 — 24% (объемн.) CH_3OH	~ 0,4

^a В пересчете на плутоний.

Окта(?)гидрат диплутоний-(IV)-окситрисульфата $[\text{Pu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \times 8(?)\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [111] ($51,5 \pm 1,1\%$ плутония и $31,6 \pm 0,6\%$ SO_4^{2-}).

Цвет светлый серо-зеленый [111].

Метод получения. Соединение осаждали из раствора сульфата плутония(IV) в 23 %-ном (по объему) метиловом спирте; раствор был 0,4 М по Na_2SO_4 и 0,07 М по H_2SO_4 [111]. Осадок три раза промывали 33 %-ным и один раз абсолютным метиловым спиртом, после чего высушивали на воздухе и анализировали.

Растворимость. Медленно растворяется в 1 М азотной кислоте, быстро — в 8 М азотной кислоте [111].

Моно(?)гидрат тетракалийплутоний-(IV)-тетрасульфата $[\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \times 1(?)\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация путем химического анализа [112] ($19,3 \pm 2\%$ калия, $30,2 \pm 0,2\%$ плутония и $48,0 \pm 0,3\%$ SO_4^{2-}).

Цвет: малые кристаллы окрашены в светлозеленый цвет, большие — имеют более темную окраску [112].

Метод получения. Соль получена несколькими различными методами [112]. В одном из методов 0,1 мл 10 %-ного раствора сульфата калия добавляли к 0,05 мл раствора сульфата $\text{Pu}(\text{IV})$ (1,8 мг плутония) в разбавленной серной кислоте. После добавления 0,02 мл метилового спирта образовывался сперва розовый осадок $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который после стояния превращался в $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Растворимость. При получении соединения по методу, описанному выше, концентрация плутония в растворе над осадком была равна 20 мг/л [112].

Ди(?)гидрат тетрааммонийплутоний-(IV)-тетрасульфата $[(\text{NH}_4)_4 \times \text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2(?)\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [112] ($9,6 \pm 0,5\%$ NH_4 , $33,0 \pm 0,3\%$ плутония и $53,5 \pm 0,1\%$ SO_4^{2-}).

Цвет от зеленого до темнозеленого [112].

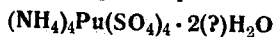
Кристаллическая структура: изоморфен с $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2(?)\text{H}_2\text{O}$ [112].

Метод получения. 100 мкл 4 М сульфата аммония и 200 мкл метилового спирта добавляли к 200 мкл 0,2 М раствора сульфата $\text{Pu}(\text{IV})$ в 0,1 М

серной кислоте [112]. После отстаивания в течение ночи осадок отделяли от раствора и промывали 50%-ным метиловым спиртом. Полученные кристаллы высушивали на воздухе при комнатной температуре и анализировали.

Таблица 79

Кажущаяся растворимость [112]



Концентриро- ванный NH_4OH , мл	Концентриро- ванная H_2SO_4 , мл	Pu, мг	CH_3OH , мл	Раствори- мость ^a , г/л
0,1	0,05	19,2	0,30	1,44
0,1	0,05	19,2	0,25	5,87
0,1	0,05	19,2	0,10	9,15

^a В пересчете на плутоний.

Растворимость. Кажущаяся растворимость по истечении 40 час. с момента смешения реагентов приведена в табл. 79.

Ди(?)гидрат тетрарубидийплутоний-(IV)-тетрасульфата $[\text{Pu}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4] \times 2(?)\text{H}_2\text{O}$. Идентификация проведена посредством химического анализа [112] (35,2% рубидия и 23,2% плутония).

Таблица 80

Цвет светлозеленый [112].

Цвет и растворимость осадков плутония (IV), выделяющихся из 1 М раствора сульфата натрия при различных концентрациях водородных ионов [113]

Метод получения. 8,5 мг тетрагидрата сульфата Pu(IV) растворяли в 1,0 мл раствора 0,2 М по серной кислоте, 0,38 М по сульфату рубидия и 20%-ному по метиловому спирту (объемн.) [112]. Осадок промывали три раза 50%-ным этиловым спиртом 0,3 М по азотной кислоте и один раз абсолютным метиловым спиртом. Осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение ночи, нагревали несколько минут под лампой накаливания и анализировали.

pH	Растворимость ^a , мг/л	Цвет твердой фазы
2,47	238	Желтовато-коричневый
2,44	204	»
2,82	75,2	»
2,80	65,7	»
3,12	61,4	Светлокоричневый
3,15	65,2	»
3,39	22,8	»
3,35	16,1	»
3,63	12,7	Зеленовато-коричневый
3,64	4,76	»
4,33	21,9	Светлозеленый
3,90	11,0	»
6,2	5,9	»

^a В пересчете на плутоний. Растворимости были определены через 28 суток после осаждения.

Растворимость. При указанных выше условиях получения концентрация плутония в маточном растворе равнялась 7 мг/л [112].

Основные сульфаты плутония (IV)(?). Твердые фазы с низкой растворимостью выпадают из слабокислых растворов сульфата Pu(IV).

в 1 М сульфате натрия при концентрации водородных ионов приблизительно от $3 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-6} . Данные по этим осадкам приведены в табл. 80.

Гидрат(?) плутоний-(IV)-1'-сульфонафталин-4'-азо-5,8-диоксикинолина $[\text{Pu}(\text{SO}_3\text{HC}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{C}_9\text{H}_4\text{NOOH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [31].

Цвет пурпурный [31].

Метод получения. Осаждение [31] при рН, равном 3.

ПЛУТОНИЙ И АЗОТ

Нитрид плутония (PuN). Идентификация проведена рентгенографически [114, 115].

Цвет коричневый [116].

Кристаллическая структура: кубическая гранецентрированная [114, 115]; $a = 4,895 \pm 0,001$ кХ [12]. Связь, повидимому, полуметаллическая [114].

Плотность 14,25 [114].

Теплота образования оценена [116] примерно -95 ккал \cdot моль $^{-1}$.

Методы получения. 1) Действие паров безводного аммиака на металл плутоний при 1000° ; 2) взаимодействие трихлорида плутония и аммиака при $800-900^\circ$; 3) действие аммиака при давлении 250 мм на гидрид плутония при 600° с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [116]. Метод 3 дает только PuN; как предполагают, нитриды с более высоким содержанием азота (например, Pu_2N_3) не могут образоваться при этих условиях.

Гидрат(?) нитрата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Идентификация. Ни безводная соль, ни гидрат известного состава не получены. Нитрат плутония, высушенный на воздухе при комнатной температуре, содержит воду в количестве от 35,1 до 37,3 моля на моль плутония [117].

Цвет желтый [118].

Метод получения. При упаривании концентрированного раствора нитрата плутония(IV) в 1—4 М азотной кислоте образуется клейкая полукристаллическая масса [119].

Реакции. От 800 до 1000° нитрат полностью превращается в двуокись плутония [118].

Дигидрат диаммонийплутоний-(IV)-гексанитрата $[(\text{NH}_4)_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена рентгенографически [44]. Соль изоморфна с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Метод получения. Упаривание 1 М азотной кислоты, содержащей нитрат аммония и нитрат плутония(IV) в необходимом стехиометрическом отношении (Смит).

Дикалийплутоний-(IV)-гексанитрат $[\text{K}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$. Идентификация посредством химического анализа [120] (29,7% калия). Препарат, повидимому, содержал некоторое количество свободного нитрата калия.

Цвет бледнозеленый [120].

Метод получения. 17,5 мг нитрата калия и 8,4 мг Pu(IV) в виде нитрата смешивали с 0,150 мл 12 М азотной кислоты. Раствор охлаждали до 1° [120]. Кристаллы отфильтровывали при 1° на пористом стеклянном диске, сушили в вакууме при комнатной температуре и анализировали.

Растворимость равна 18 г плутония на литр при 1° и при указанных выше условиях осаждения [120].

Дирубидийплутоний-(IV)-гексанитрат $[\text{Rb}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [120] (31,8% плутония).

Цвет бледнозеленый [120].

Метод получения. 11,2 мг нитрата рубидия и 8,4 мг Pu(IV) в виде нитрата смешивали с 0,220 мл 12 М азотной кислоты [120]. Смешение обоих нитратных растворов производилось медленно. Кристаллы отсасывали на пористом стеклянном диске, сушили при давлении 0,3 мм рт. ст. и нагревали под лампой накаливания до 125° в течение 20 мин.

Растворимость при указанных выше условиях получения соли равна 4,6 г/л [120].

Дицезийплутоний-(IV)-гексанитрат $[\text{Cs}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [120] (26,8% плутония и 31,0% цезия).

Цвет бледнозеленый [120].

Метод получения. 9,5 мг нитрата цезия и 5,6 мг Pu(IV) в виде нитрата смешивали с 0,122 мл 6,5 М азотной кислоты [120]. Кристаллы отсасывали на пористом стеклянном диске и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Растворимость составляет около 3,4 г плутония на литр при 28° и при указанных выше условиях осаждения [120].

Диталлий-(I)-плутоний-(IV)-гексанитрат $[\text{Ti}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [120] (24,2% плутония).

Цвет бледнозеленый [120].

Метод получения. 12,5 мг нитрата таллия(I) и 4,2 мг Pu(IV) в виде нитрата смешивали с 0,100 мл 12 М азотной кислоты [120] и вводили затравку — кристалл $\text{K}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ весом около 1 мкг. По истечении 3 час. (за это время раствор несколько раз слегка перемешивали) кристаллы отфильтровывали на пористом стеклянном диске, промывали одной каплей 95%-ного этилового спирта, высушивали в вакууме при комнатной температуре и под конец нагревали в течение 15 мин. до 130°.

Растворимость составляет около 26 г плутония на литр при указанных выше условиях осаждения [120].

14(?) -водный дипиридинийплутоний-(IV)-гексанитрат $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6 \cdot 14(?)\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [120] (23,4% плутония).

Цвет бледнозеленый [120].

Точка плавления 110° [120].

Метод получения. 71 мг нитрата пиридиния и 5,6 мг Pu(IV) в виде нитрата смешивали в 0,140 мл 2,5 М азотной кислоты [120]. Кристаллы отфильтровывали путем отсасывания на пористом стеклянном диске, высушивали в вакууме при комнатной температуре и затем под лампой накаливания. Кристаллы плавилась без разложения при 110° и образовывались снова при охлаждении. Аналитические данные приведены для плавленной соли.

Растворимость равна приблизительно 2 г плутония на литр при условиях осаждения, указанных выше [120].

Дихинолинийплутоний-(IV)-гексанитрат $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$. Идентификация проведена химическим анализом [120] (27,2% плутония).

Цвет бледнозеленый [120].

Метод получения. 80 мг нитрата хинолиния медленно перемешивали с 5,6 мг нитрата Pu(IV) в азотной кислоте. Образовавшиеся 0,175 мл раствора имели 3,7 М концентрацию по азотной кислоте [120]. Кристаллы отсасывали на пористом стеклянном диске, промывали несколькими каплями 95%-ного этилового спирта и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Растворимость равна 0,50 г плутония на литр при указанных выше условиях осаждения [120].

Гидрат(?) нитрата плутоноила $[\text{PuO}_2\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Твердое соединение не было получено. Плутоний (V) при концентрации 0,1 г/л и pH, равном 3,5, не осаждается из 5 М раствора нитрата аммония [49].

Гидрат(?) нитрата плутонила $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения. Фаза, образование которой наблюдалось, может быть двойной солью нитрата Pu(VI) и нитрата аммония.

Цвет оранжевый (Стадиер).

Метод получения. Упаривание водного раствора нитрата Pu(VI), содержащего нитрат аммония (Стадиер).

Растворимость. Концентрация плутония в водном растворе, находящемся в равновесии с твердой фазой, получающейся при упаривании, составляла около 500 г/л (Стадиер).

ПЛУТОНИЙ И ФОСФОР

Гемигидрат(?) фосфата плутония(III) $[\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} (?)]$. Идентификация проведена рентгенографическим методом [44].

Цвет светлопурпурный [121].

Кристаллическая структура гексагональная [44, 122].

Плотность 6,04 [44].

Метод получения. Насыщение 0,008 М раствора Pu(IV) в 0,5 М серной кислоте сернистым газом, добавление фосфорной кислоты до 0,8 М концентрации и выдерживание в запаянном сосуде при 75° в течение 2,5 час. [121].

Растворимость. Данные по растворимости приведены в табл. 81.

Таблица 81
Растворимость [123] фосфата Pu(III) при 25°

Состав раствора	Растворимость ^а , мг/л
0,8 М H_3PO_4 — 0,1 М HCl — насыщ. SO_2	20
0,8 М H_3PO_4 — 0,25 М HCl — насыщ. SO_2	66
0,8 М H_3PO_4 — 0,50 М HCl — насыщ. SO_2	210
0,8 М H_3PO_4 — 0,90 М HCl — насыщ. SO_2	3890

^а В пересчете на плутоний.

Гидрат двузамещенного фосфата плутония (IV) $[\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа [124].

Цвет и внешний вид: белый, студенистый [124].

Метод получения. Добавление фосфорной кислоты [124] к кислым растворам Pu(IV).

Растворимость. Значения растворимости [123, 125, 126], приведенные в табл. 82, отвечают, повидимому, твердой фазе состава $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Тщательно исследована растворимость студенистого $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 2,08 М азотной кислоте и в растворе состава 0,832 М азотная кислота — 1,25 М нитрат натрия в зависимости от концентрации фосфорной кислоты [124]. Часть полученных данных представлена в табл. 83 и 84.

Имеются также дополнительные данные по растворимости студенистого фосфата в смесях фосфорной и азотной кислот, взятых

в различных соотношениях [124]. Скорость осаждения фосфата плутония(IV) из 1 М растворов серной кислоты мала. При определении

Таблица 82

Растворимость [125] студенистого фосфата Рu(IV) [вероятно, $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]

Состав раствора	Растворимость ^а , мг/л	Состав раствора	Растворимость ^а , мг/л
0,8 М H_3PO_4 — 0,1 М H_2SO_4	18	0,8 М H_3PO_4 — 0,1 М HCl	12
0,8 М H_3PO_4 — 0,5 М H_2SO_4	81	0,8 М H_3PO_4 — 0,5 М HCl	16
0,8 М H_3PO_4 — 1,0 М H_2SO_4	200	0,8 М H_3PO_4 — 1,0 М HCl	29
0,8 М H_3PO_4 — 2,0 М H_2SO_4	> 560	0,8 М H_3PO_4 — 2,0 М HCl	72
0,1 М H_3PO_4 — 0,1 М H_2SO_4	4	0,6 М H_3PO_4 — 0,1 М HCl	4
0,1 М H_3PO_4 — 0,5 М H_2SO_4	63	0,6 М H_3PO_4 — 1,0 М HCl	12
0,1 М H_3PO_4 — 1,0 М H_2SO_4	550	0,6 М H_3PO_4 — 1 М HNO_3	17 (25°)
0,1 М H_3PO_4 — 2,0 М H_2SO_4	> 530	0,6 М H_3PO_4 — 1 М HNO_3	43 (75°)
0,6 М H_3PO_4 — 0,1 М HNO_3	3,7	0,8 М H_3PO_4 — 0,1 М H_2SO_4	19 (25°)
0,6 М H_3PO_4 — 0,5 М HNO_3	7,9	0,8 М H_3PO_4 — 0,1 М H_2SO_4	24 (75°)
0,6 М H_3PO_4 — 1,0 М HNO_3	19	0,8 М H_3PO_4 — 0,25 М H_2SO_4	36 (75°)
0,6 М H_3PO_4 — 2,0 М HNO_3	77	0,8 М H_3PO_4 — 0,5 М H_2SO_4	80 (25°)
0,1 М H_3PO_4 — 0,1 М HNO_3	0,13	0,8 М H_3PO_4 — 0,5 М H_2SO_4	80 (75°)
0,1 М H_3PO_4 — 0,5 М HNO_3	1,7	0,8 М H_3PO_4 — 1,0 М H_2SO_4	170 (25°)
0,1 М H_3PO_4 — 1,0 М HNO_3	4,5	0,8 М H_3PO_4 — 1,0 М H_2SO_4	290 (75°)
0,1 М H_3PO_4 — 2,0 М HNO_3	23		

^а В пересчете на плутоний.

растворимости близкое к равновесию состояние достигается при комнатной температуре через 45 час. [125]. Если фосфат осаждать из 1 М азотной кислоты [125], то равновесие при комнатной температуре достигается приблизительно за 1 час., а при осаждении фосфата из 1 М HCl на это

Таблица 83

Растворимость студенистого $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 25° в растворах фосфорной и 2,08 М азотной кислоты [124]

H_3PO_4 , моли/л	Растворимость ^а , г/л
1,20	0,18
0,90	0,10
0,400	0,033
0,100	0,022

^а В пересчете на плутоний.

Таблица 84

Растворимость студенистого $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 25° в растворах фосфорной кислоты, в 0,832 М HNO_3 — 1,25 М NaNO_3 [124]

H_3PO_4 , моли/л	Растворимость ^а , г/л
1,21	0,06
0,405	0,0064
0,135	0,0024

^а В пересчете на плутоний.

требуется уже около 19 час. [123]. При нагревании в течение нескольких дней в запаянной трубке до 100° в присутствии избытка азотной и фосфорной кислот [124, 126] студенистый фосфат превращается в компактный коричневый кристаллический осадок.

Гидрат диплутоний-(IV)-моноводородтрифосфата $[\text{Pu}_2\text{H}(\text{PO}_4)_3 \times x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена химическим анализом [124].

Цвет красный [124].

Методы получения. Нагревание $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ до 110° в течение нескольких суток в запаянной трубке с 1,45 М азотной кислотой — 1,0 М фосфорной кислотой [124].

Растворимость. В 2,08 М азотной кислоте, содержащей фосфорную кислоту в 0,6—1,2 М концентрации, величина растворимости этого соединения приближается к растворимости $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Это указывает на то, что твердая фаза изменяет свой состав и превращается в гидратированный двузамещенный фосфат плутония.

Гидрат трехзамещенного фосфата плутония (IV) $[\text{Pu}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена химическим анализом [124] (мольное отношение PO_4^{3-} к плутонию равно 1,34).

Метод получения. Нагревание в течение нескольких суток $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ до 110° в запаянной трубке с 1,8 М азотной кислотой — 0,4 М фосфорной кислотой [124]. О получении $\text{Pu}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ сообщает также Смит [126]. Этот препарат идентифицировал Муни [127] по его изоморфизму с $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Однако Кинг [124] отмечает, что препарат Смита, как это было найдено Захариазеном, изоморфен с $\text{Th}_2\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Фосфат(?) плутонила. Плутоний не осаждается из растворов состава 0,003 М $\text{Pu}(\text{VI})$ — 0,6 М H_3PO_4 — 0,1 М HNO_3 [128].

ПЛУТОНИЙ И МЫШЬЯК

Гидрат(?) плутоний-(IV)-парадиметиламинобензолазофениларсонита $\{\text{Pu}[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})\}$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [31].

Цвет оранжево-красный.

Метод получения. Осаждение при pH равном 4 [31].

Гидрат(?) дифениларсоната плутония(IV) $\{\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})\}$. Идентификация. Для полного осаждения 1 моля $\text{Pu}(\text{IV})$ требуется 2,1—2,2 моля фениларсоната.

Цвет белый [129], красножелтый с бледным зеленоватым оттенком [31].

Метод получения. Соединение получено [129, 130] добавлением раствора фениларсоновой кислоты к $\text{Pu}(\text{IV})$ в 1,2 М HCl . Конечная концентрация фениларсоновой кислоты была около 0,02 М.

Растворимость плутония в 2,0 М HCl — 0,021 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3\text{H}_2$ равнялась 130 мг/л через 40 мин. после добавления к плутонию фениларсоновой кислоты, 18 мг/л — через 24 час. и 10 мг/л — через 13 суток [130].

Гидрат(?) метанитрофениларсоната плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})]$. Идентификация. Состав соединения установлен по способу его получения [31].

Цвет красно-желтый с бледным зеленоватым оттенком [31].

Метод получения. Осаждение при pH равном 2,5 [31].

Гидрат(?) n-пропиларсоната плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [31].

Цвет красно-желтый с бледным зеленоватым оттенком [31].

Метод получения. Осаждение при pH равном 2 [31].

Гидрат(?) 3-нитро-4-оксифениларсоната плутония (IV)
 $[\text{Pu}(\text{NO}_2\text{OHC}_6\text{H}_3\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [31].

Цвет красно-желтый с бледным зеленоватым оттенком [31].

Метод получения. Осаждение при pH равном 2,5 [31].

Гидрат(?) парадиметиламинобензолазофениларсоната
 $\{\text{Pu}[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})\}$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [31].

Цвет оранжевый [31].

Метод получения. Осаждение при pH, равном 4 [31].

ПЛУТОНИЙ И УГЛЕРОД

Монокарбид плутония (PuC). Идентификация проведена рентгенографическим методом [114, 115].

Кристаллическая структура кубическая гранецентрированная [114, 115]; $a = 4,910 \pm 0,005$ кХ [12].

Плотность 13,99 [114].

Полуторный карбид плутония (Pu_2C_3). Идентификация проведена рентгенографически [114, 115].

Цвет тусклочерный [66].

Кристаллическая структура кубическая объемноцентрированная [114, 115].

Плотность 12,70 [114].

Карбонат (?) плутония(IV). Идентификация. Состав соединения установлен по его химическим свойствам и по методу получения.

Цвет светлый рыжевато-коричневый [82].

Метод получения. Быстрое добавление 0,5 М соды к раствору Pu(IV) в разбавленной азотной кислоте [82]. Хорошо промытый осадок при обработке кислотой энергично выделял углекислый газ с постоянной скоростью.

Реакции. При соприкосновении с раствором бикарбоната натрия осадок быстро превращается в вещество зеленого цвета, но сравнительно устойчив в растворе 0,2 М CH_3COONa — 0,2 М Na_2CO_3 [82].

Растворимость равна приблизительно 10 мг плутония на литр в растворе 0,2 М CH_3COONa — 0,2 М Na_2CO_3 [82].

Карбонат(?) плутония(VI). Идентификация. Состав соединения установлен по его химическим свойствам и методу получения.

Цвет и внешний вид: розовый, кристаллический (Смит и Краусон).

Метод получения. Добавление соды к раствору Pu(VI) в разбавленной кислоте. Хорошо промытый осадок при растворении в кислоте энергично и с постоянной скоростью выделяет газ.

Растворимость. Осадок растворяется в избытке соды и образует раствор темнокрасного цвета (Смит и Краусон, а также Кошленд и Дэм). Растворимость превышает 8,4 г плутония на литр в 0,02 М растворе соды и 71 г плутония на литр в 0,5 М растворе.

Никель-(II)-плутоний-(VI)-карбонат (?). Идентификация проведена на основе неполного химического анализа (Кошленд и Дэм).

Цвет зеленый [131].

Метод получения. Добавление раствора нитрата никеля(II) к раствору Pu(VI) в 45%-ном поташе [131]. При перемешивании бледнозеленый студенистый осадок карбоната никеля в течение 30 мин. превра-

щается в темнозеленый кристаллический осадок, содержащий никель и плутоний в мольном отношении около 2 : 1.

Растворимость. При добавлении несколько более 2 молей нитрата никеля на моль Pu(VI) в 45 %-ном растворе поташа после 7 суток выдерживания при комнатной температуре растворимость оказалась равной $0,20 \pm 0,02$ г плутония на литр (Кошленд и Дэм).

Кобальтплутоний-(V)-карбонат(?). Идентификация недостаточна. Прямых данных о присутствии кобальта в осадке нет.

Цвет темный коричневато-зеленый [131, 132].

Метод получения. Добавление нитрата кобальта(II) к Pu(VI) в 45 %-ном растворе поташа с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение нескольких часов [131, 132]. Отмечено [133], что при 90° в течение часа в карбонатном растворе Co(II) восстанавливает Pu(VI) до Pu(IV) . Осадок, полученный по описанному выше методу, при растворении в соляной кислоте образует эквимольную смесь Pu(IV) и Pu(VI) . При растворении выделяется значительное количество углекислоты.

Растворимость. При добавлении Co(II) к Pu(VI) в 45 %-ном растворе поташа в мольном отношении, несколько превышающем 2 : 1, растворимость после перемешивания при комнатной температуре в течение 7 суток составляла $0,68 \pm 0,06$ г плутония на литр (Кошленд и Дэм).

Ртуть-(I)-плутоний-(V)-карбонат(?). Идентификация недостаточна.

Цвет бледножелтый [134].

Метод получения. Добавление металлической ртути к раствору Pu(VI) в 45 %-ном поташе [134]. Такое же соединение, повидимому, было получено [131] при добавлении хлорида ртути(I) к Pu(VI) в 45 %-ном растворе поташа. Когда осадок растворяли в соляной кислоте, половина плутония оказывалась в шестивалентном состоянии, а другая половина — в виде Pu(III) и Pu(IV) (Кошленд и Дэм).

Растворимость. Концентрация плутония, оставшегося неосажденным из 0,005 М раствора Pu(IV) в 45 %-ном поташе в присутствии металлической ртути, составляла 0,08 г плутония на литр (Кошленд и Дэм).

Гидрат(?) ртуть-(II)-плутонилдикарбоната $[\text{HgPuO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация. Анализом [131] установлено, что мольное отношение ртути к плутонию составляет $1,1 \pm 0,3$.

Цвет зеленый [131, 132].

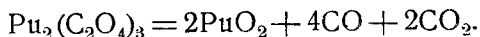
Метод получения. Добавление нитрата ртути(II) к раствору Pu(VI) в 45 %-ном поташе или действие Pu(VI) в карбонатном растворе на кашицу основного карбоната ртути(II) в 45 %-ном поташе с последующим перемешиванием в течение нескольких часов при комнатной температуре [131, 132]. При втором методе окрашенный в оранжевый цвет основной карбонат ртути(II) в течение часа превращается в осадок зеленого цвета. Если этот осадок растворить в соляной кислоте, то весь плутоний оказывается в шестивалентном состоянии (Кошленд и Дэм). При промывании зеленого осадка водой он становится белым, а промывные воды принимают характерную зеленую окраску, свойственную Pu(VI) в карбонатном растворе (Кошленд и Дэм).

Растворимость равна $0,34 \pm 0,04$ г Pu на литр в 45 %-ном поташе, содержащем Hg(II) и Pu(VI) в мольном отношении 2 : 1. Растворимость измеряли после выдерживания в течение 7 суток для достижения равновесия (Кошленд и Дэм).

Оксалат плутония(III) $[\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Идентификация проведена по содержанию плутония [23].

Метод получения. Безводный оксалат можно получить нагреванием его девятиводного гидрата в вакууме [23] при температуре около 225° или в токе водорода [60] при температуре несколько ниже 300°.

Реакции. При разложении оксалата образуется двуокись плутония. Разложение проходит по уравнению



Окисел, полученный таким путем, по сравнению с окислами, образующимися при прокаливании других соединений плутония, более реакционноспособен. Поэтому его преимущественно используют в реакциях с участием двуокиси плутония. Разложение оксалата происходит с заметной скоростью уже при 300° и становится быстрым при 325°. Разложение завершается почти нацело при 400°. Теоретический вес двуокиси плутония при температурах ниже 800° [23] точно не достигается. Если частично дегидратированный оксалат плутония (III) нагревать постепенно в токе углекислоты до 325°, он превращается непосредственно в двуокись плутония без каких-либо признаков образования устойчивого карбоната или полуторной окиси [60].

Девятиводный оксалат плутония(III) $[\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена по методу получения и по содержанию плутония и воды.

Цвет яркозеленый [135].

Методы получения. Осаждение Pu(III) щавелевой кислотой из слабых кислотных растворов [135]. Если исходят из раствора нитрата Pu(IV) в разбавленной азотной кислоте, то поступают следующим образом [135]: добавляют 3 моля иодида калия на моль плутония и время от времени перемешивают в течение 30 мин. Приливают 1 М оксалат натрия в количестве, достаточном для осаждения всего плутония и для создания 0,2 М концентрации оксалата в растворе. Для полного осаждения раствору дают отстояться в течение 30 мин. Отфильтрованный осадок промывают водой.

Реакции. Гидрат превращается в безводную соль при нагревании в вакууме до 225° [23].

Растворимость. Данные по растворимости и скорости оседания приведены в табл. 85 и 86.

Таблица 85

Растворимость девятиводного оксалата плутония (III) [5]

H^+ , мол/л	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, мол/л	Растворимость, ^а мг/л
3,7	0,5	460
1,96	0,2	290
0,75	0,2	21
0,22	0,14	6

^а В пересчете на плутоний.

Таблица 86

Скорость оседания [136]
девятиводного оксалата
плутония (III)
в 0,75 М HNO_3 — 0,25 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Время после первоначального смешения, мин.	Концентрация плутония в водной фазе, мг/л
5	40,6
15	18,4
60	23,5
420	38,8

Гидрат(?) бензоата плутония(III) $[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: белый, аморфный [129].

Метод получения. Спиртовым раствором бензойной кислоты [129] действуют на Pu(III) приблизительно 0,004 M концентрации в растворе ацетата натрия и уксусной кислоты ($\text{pH} = 3 \div 5$), насыщенном сернистым ангидридом.

Растворимость. Сильно растворим [129].

Гидрат(?) пикролоната плутония(III) $[\text{Pu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$.

Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: зеленый, кристаллический [129].

Метод получения. Раствор пикролоновой кислоты добавляют к буферному раствору ацетата натрия и уксусной кислоты ($\text{pH} = 3 \div 5$) 0,004 M по Pu(III) . Раствор содержит также избыток сульфата натрия [129].

Растворимость. Маточный раствор содержит около 90 мг плутония на литр [129].

Гексагидрат оксалата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена рентгенографически [44], а также по определенному анализом содержанию плутония, углерода и водорода [137].

Цвет желтовато-зеленый [138].

Кристаллическая структура. Рентгенограмма очень сложна. Это соединение изоморфно с $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [44].

Метод получения. Осаждение щавелевой кислотой из растворов Pu(IV) в разбавленной азотной кислоте [123]. Подвергавшиеся анализу

Таблица 87

**Растворимость гексагидрата оксалата плутония (IV)
в различных водных растворах [123]**

Состав раствора	Концентрация Pu в маточном растворе, мг/л
0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,1 M HNO_3	32
0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,5 M HNO_3	15
0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 1,0 M HNO_3	11
0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 2,0 M HNO_3	15
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,1 M HNO_3	175
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,5 M HNO_3	48
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 1,0 M HNO_3	25
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 2,0 M HNO_3	14
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 4,0 M HNO_3	26
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 6,0 M HNO_3	29
0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,1 M HNO_3	150
0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 0,5 M HNO_3	94
0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 1,0 M HNO_3	53
0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 2,0 M HNO_3	30
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 1,0 M HNO_3 — 0,5 M HF	75
0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 1,0 M HNO_3 — 1,0 M HF	> 244

образцы (результат приведен выше) были получены осаждением из 0,75 M раствора азотной кислоты.

Растворимость в 0,75 M HNO_3 , содержащей $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 0,018—0,4 M концентрации, определяется уравнением

$$\text{Растворимость (моли на литр)} = 3,14 \cdot 10^{-5} + 6,55 \cdot 10^{-4} \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2}$$

с ошибкой, не превышающей $\pm 3\%$ [137, 139]. При постоянной концентрации водородных ионов растворимость увеличивается с повышением концентрации щавелевой кислоты в связи с образованием комплексных ионов плутонием (IV) и оксалатными ионами. Дополнительные данные по растворимости приведены в табл. 87 и 88.

Девятиводный(?) висмут-(III)-плутоний-(IV)-оксалат
 $[\text{BiPuH}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9(?)\text{H}_2\text{O}]$.

Идентификация проведена посредством химического анализа [140].

Цвет розовый [140].

Метод получения. Осаждение из 1 М азотной кислоты, содержащей Pu(IV), Bi(III) и щавелевую кислоту в мольном отношении 1:1:8 [140]. Двойной висмутплутониевый оксалат, осажденный из азотнокислого раствора, содержал висмут и плутоний в мольном отношении 4:1 [140].

Осадки, полученные в солянокислых растворах, содержали 5—7 молей оксалата на моль плутония [140].

Растворимость. Значения кажущейся растворимости висмутплутониевого оксалата приведены в табл. 89.

Гидрат(?) фумарата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Таблица 89

Растворимость висмут-(III)-плутоний-(IV)-оксалата при комнатной температуре

Первоначальная концентрация Pu, г/л	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, молл/л	K^+ , молл/л	Bi(III) , молл/л	HCl , молл/л	Цвет осадка	Растворимость ^а , г/л
2	0,14	0,1	0,75	5	Темнорозовый	0,012
2	0,35	0,1	0,75	5	»	0,090
2	0,35	Нет	0,75	5	Светлорозовый	0,125
2	0,1	0,1	0,75	5	Темнорозовый	0,050
2	0,05	0,05	0,75	5	»	0,040
2	0,1	Нет	0,75	5	Светлорозовый	0,050
2,5	0,15	»	Нет	6	Желто-зеленый	0,080
2,5	0,15	»	0,75	5	Светлорозовый	0,020

^а В пересчете на плутоний.

Цвет и внешний вид: оливково-зеленый, аморфный [129].

Метод получения. Действие [129] раствора фумаровой кислоты на раствор ацетата натрия и уксусной кислоты ($\text{pH} = 3 \div 5$) 0,004 М по Pu(IV).

Растворимость приблизительно равна 25 мг плутония на литр маточного раствора при pH, равном 4. Около половины плутония, содержащегося в маточном растворе с осадком, было извлечено встряхиванием с равным объемом хлороформа [129].

Ацетилацетонат плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$. Идентификация проведена химическим анализом [142].

Цвет и внешний вид: красновато-коричневый, кристаллический [142].

Точка плавления 170—173° [142].

Давление пара. Грубые измерения показывают, что давление пара ацетилацетоната равно приблизительно $1,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при 140° [142].

Метод получения. Приблизительно 25 мкл ацетилацетона растворяли в 50 мкл воды при добавлении минимального количества 6 М раствора аммиака [142]. Полученный раствор ацетилацетона добавляли к раствору, содержащему 1 мг плутония(IV) в 20 мкл разбавленной серной кислоты. Для сообщения раствору щелочной реакции по лакмусу дополнительно прибавляли 6 М раствор аммиака. Образующийся красновато-коричневый осадок отделяли центрифугированием, дважды промывали небольшим количеством воды и высушивали над фосфорным ангидридом. Сухой продукт очищали возгонкой при температуре 170° и давлении 1 мм рт. ст.

Возгонка ацетилацетоната плутония применяется для осаждения плутония тонким однородным слоем на различных подкладках.

Растворимость. Ацетилацетонат сильно растворим в бензоле [142].

Гидрат(?) бензоата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: белый, аморфный [129].

Метод получения. Действие спиртовым раствором бензойной кислоты [129] на раствор ацетата натрия и уксусной кислоты, 0,004 М по плутонию (IV), при pH от 3 до 5.

Растворимость. Сильно растворим [129].

Гидрат(?) метанитробензоата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: белый, аморфный [129]; красно-желтый с бледным зеленоватым оттенком [31].

Методы получения. 1) Действие раствора метанитробензоата на раствор ацетата натрия и уксусной кислоты с pH от 3 до 5, содержащий Pu(IV) в 0,004 М концентрации [129]. 2) Осаждение при pH, равном 1,5.

Растворимость. В маточном растворе при pH, равном 5, содержится приблизительно 4 мг плутония на литр [129]. Установлено, что добавление анилина понижает растворимость. Метанитробензоат плутония не экстрагируется этиловым эфиром.

Гидрат(?) дисалицилата плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: белый, кристаллический [129].

Метод получения. Действие спиртового раствора салициловой кислоты на раствор ацетата натрия и уксусной кислоты с pH от 3 до 5, содержащий Pu(IV) в 0,004 М концентрации [129].

Растворимость. Отчасти растворим в бензоле [129].

8-оксихинолят плутония (IV) $[\text{Pu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4]$. Идентификация проведена путем химического определения плутония [143].

Цвет и внешний вид: темнокрасный, кристаллический [143]; пурпурно-коричневый [31].

Метод получения. Действие раствора 8-оксихинолина на раствор ацетата натрия и уксусной кислоты с pH от 3 до 5, содержащий Pu(IV) в 0,004 М концентрации [129].

Растворимость. Концентрация плутония в маточном растворе равна 77 мг/л при pH, равном 4, и 17 мг/л при pH, равном 8 [129].

Гидрат(?) циннамата * плутония(IV) $[\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{COO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})]$.

Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: бледнозеленый, кристаллический [129].

Метод получения. Раствор коричной кислоты [129] добавляли к раствору ацетата натрия и уксусной кислоты с рН от 3 до 5, содержащему $\text{Pu}(\text{IV})$ в 0,004 М концентрации.

Растворимость. Концентрация плутония в маточном растворе при рН от 4 до 5 составляла 58 мг/л. Когда маточный раствор с осадком встряхивали с равным объемом этилового эфира, в органическую фазу извлекалось 5% плутония [129].

Гидрат(?) пикролоната плутония (IV) $[\text{Pu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{?})]$.

Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет розовый [129].

Метод получения. Раствор пикролоновой кислоты ** добавляли к раствору ацетата натрия и уксусной кислоты с рН от 3 до 5, содержащему $\text{Pu}(\text{IV})$ в 0,004 М концентрации [129].

Пирогаллат(?) плутония(IV). *Идентификация* проведена по методу получения соединения.

Цвет и внешний вид: темный красно-коричневый, кристаллический [129].

Метод получения. Действие раствора пирогаллола на буферный раствор ацетата натрия и уксусной кислоты с рН от 3 до 5, содержащий $\text{Pu}(\text{IV})$ в 0,004 М концентрации [129].

Растворимость. Очень мало растворим [129]. При встряхивании маточного раствора и осадка с равным объемом хлороформа в органическую фазу извлекается 8% плутония. Этиловым эфиром плутоний не экстрагируется [129].

Натрийплутонилтриацетат $[\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$. *Идентификация* проведена методами оптической кристаллографии [145] и рентгенографии [144] [соединение изоморфно с $\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$].

Цвет розовый [146].

Кристаллическая структура кубическая [144]; $a = 10,643 \pm 0,002$ кХ [12]. Пространственная группа $P2_13(T^4)$ [144].

Плотность 2,578 [144].

Метод получения. Окисление $\text{Pu}(\text{IV})$ до $\text{Pu}(\text{VI})$ в растворе состава 0,2 М HNO_3 — 0,9 М CH_3COOH — 0,1 М $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с последующим доба-

Таблица 90

Растворимость $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ в растворах уксусная кислота — ацетат натрия — нитрат натрия [146]

Состав водной фазы	Растворимость ^a , мг/л
0,6 М CH_3COOH — 0,2 М CH_3COONa — 0,8 М NaNO_3 . . .	1000
0,6 М CH_3COOH — 0,2 М CH_3COONa — 2,1 М NaNO_3 . . .	280
0,6 М CH_3COOH — 0,2 М CH_3COONa — 4,0 М NaNO_3 . . .	170
0,6 М CH_3COOH — 0,2 М CH_3COONa — 5,7 М NaNO_3 . . .	70

^a В пересчете на плутоний.

* Соль коричной кислоты. — *Прим. перев.*

** 4-нитро-3-метил-1-*n*-нитрофенилпиразолон-5. — *Прим. перев.*

влением твердых нитрата и ацетата натрия для доведения концентрации Na^+ в растворе приблизительно до 5 М, уксусной кислоты — до 0,6 М и ацетатных ионов — до 0,2 М [146]. Для полного осаждения раствор отстаивают 1—2 часа.

Растворимость. Данные по растворимости приведены в табл. 90 и 91. Растворимость двойного ацетата очень мало изменяется при увеличении концентрации ацетатных ионов [146] от 0,12 до 1,0 М.

Таблица 91

Растворимость $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$
в воде при различных
температурах [146]

Температура, °С	Растворимость, мг/л
5	$6,1 \cdot 10^3$
25	$9,6 \cdot 10^3$
55	$11,1 \cdot 10^3$
95	$18,7 \cdot 10^3$

Гидрат(?) оксалата плутония $[\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. При действии оксалатных ионов на концентрированный раствор плутония(VI) образуется розовый осадок [25]. Растворимость оксалата плутония имеет порядок нескольких грамм плутония на литр [25].

Гидрат(?) 8-оксихинолята плутония $[\text{PuO}_2(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Идентификация проведена на основании метода получения [31].

Цвет оранжево-коричневый [31].

Метод получения. Осаждение [31] при рН от 4 до 8.

ПЛУТОНИЙ И КРЕМНИЙ

Дисилицид плутония (PuSi_2) . Идентификация проведена рентгенографическим методом [147].

Цвет серебристый, блестящий, напоминающий металл [149].

Кристаллическая структура тетрагональная [147]; $a_1 = 3,97 \pm 0,01$ кХ; $a_3 = 13,55 \pm 0,05$ кХ [148]. Пространственная группа $I4/amd$ (D_{4h}^{19}) [147, 148].

Плотность 9,12 [147].

Теплота образования оценена [2] в -211 ккал · моль⁻¹.

Метод получения. Нагревание в вакууме трифторида плутония с дисилицидом кальция (мольное отношение 10:3) в тигле из окиси бериллия до 1550° [149].

Реакции. Соединение превращается [149] в двуокись плутония при прокаливании на воздухе до 700°.

ПЛУТОНИЙ И ЖЕЛЕЗО

Гепта(?)гидрат ферроцианида плутония(III)

$[(\text{H или K}) \text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7(?) \text{H}_2\text{O}]$. Идентификация. Химический анализ одного образца дал 44,1% плутония и 11,8% железа [150], второго — 41,8% плутония и 9,4% железа [150].

Цвет светлоголубой [150].

Метод получения. Осаждение производили из 1,0 мл 0,8 М HCl, к которой добавляли 7,0 мг Pu(III) и 8,1 мг ферроцианида калия [150]. Осадок промывали 4 раза 0,5 М HCl и дважды этиловым спиртом, высушивали на воздухе при комнатной температуре и анализировали (результаты приведены выше).

Растворимость равна приблизительно 9 мг плутония на литр при указанных выше условиях [150]. Осадок медленно растворяется в концентрированной серной кислоте.

Гепта(?) гидрат феррицианида плутония (III) $[\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7(?)\text{H}_2\text{O}]$.

Идентификация. Найдено химическим анализом [150] 41,8% плутония и 9,3% железа.

Цвет черный [150].

Метод получения. Осаждение производили из 1,0 мл 0,5 М HCl, к которой добавляли 7,0 мг хлорида Pu(III) и 10 мг феррицианида калия [150]. Осадок промывали 4 раза 0,5 М HCl и дважды этиловым спиртом, высушивали на воздухе при комнатной температуре и анализировали.

Растворимость. Соединение с трудом растворяется в 9 М H_2SO_4 [150].

3,5(?) гидрат ферроцианида плутония (IV) $[\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 3,5(?)\text{H}_2\text{O}]$.

Идентификация проведена посредством химического анализа (53,0% плутония и 12,4% железа) [150].

Цвет черный [150].

Метод получения. Осаждение производили из 0,325 мл 2 М HCl, к которой добавляли 8,2 мг Pu(IV) и 22 мг ферроцианида калия [150]. Осадок промывали 3 раза этиловым спиртом и один раз ацетоном, высушивали на воздухе при комнатной температуре и анализировали.

Растворимость. При указанных выше условиях осаждения остаточная концентрация плутония оказалась равной 10 г/л [150].

Пятнадцативодный(?) феррицианид плутония (IV)

$\{\text{Pu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 15(?)\text{H}_2\text{O}\}$. *Идентификация* проведена посредством химического анализа (38,9% плутония и 12,1% железа) [150].

Цвет серо-черный после сушки на воздухе; серо-коричневый во влажном состоянии [150].

Метод получения. Осаждение производили [150] из 0,275 мл 2 М HCl, которая первоначально содержала 35 мг феррицианида калия и 8,2 мг Pu(IV). Соединение промывали три раза этиловым спиртом и один раз ацетоном, высушивали на воздухе при комнатной температуре и анализировали.

Растворимость. При указанных выше условиях получения через 15 мин. после начала осаждения концентрация плутония в растворе составляла 7,5 г/л [150].

Гидрат(?) феррицианида плутонила $\{(\text{PuO}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)\}$.

Идентификация. Химический анализ показал, что мольное отношение плутония к железу равно 1,25.

Цвет красновато-коричневый [150].

Метод получения. Осаждение производили из 0,37 мл 0,5 М HNO_3 , содержащей 3,5 мг Pu(IV) и 18 мг феррицианида калия [150]. Осадок промывали один раз водой, высушивали на воздухе и анализировали.

Растворимость: приблизительно 0,4 г плутония на литр в растворе состава 1 М HNO_3 — 0,2 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [150].

ПЛУТОНИЙ И ХРОМ

Ди(?) гидрат оксихромата плутония (IV) $[\text{PuOCrO}_4 \cdot 2(?)\text{H}_2\text{O}]$. *Идентификация* проведена посредством химического анализа (от 55 до 60% плутония) [145].

Цвет сранжевый [145].

Методы получения. Одно и то же соединение, как полагают, было получено при следующих условиях [145]: 1) при смешении равных объемов 0,017 М раствора нитрата Pu(IV) в 0,1 М HNO_3 и 0,1 М раствора бихромата натрия в 0,5 М уксусной кислоте; 2) при смешении

0,6 М раствора бихромата натрия в 3,0 М уксусной кислоте с пятикратным объемом 0,01 М раствора нитрата Pu(IV) в 0,12 М HNO_3 ; 3) в таких же условиях, как и в п. 2, но без уксусной кислоты; 4) добавлением бихромата натрия к раствору Pu(IV) в 1 М HNO_3 .

Растворимость: полностью растворим в 10 М HNO_3 ; 0,25 г плутония на литр в растворе состава 0,1 М $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 0,1 М HNO_3 [145].

ПЛУТОНИЙ И МОЛИБДЕН

Молибдат(?) плутония (IV) $[\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2(?)]$. *Метод получения.* Добавление избытка раствора молибдата аммония к нитрату Pu(IV) при pH от 2 до 4 (Иенсен).

Растворимость при указанных выше условиях осаждения равна приблизительно 16 мг плутония на литр через полчаса после осаждения (Иенсен).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jorissen W. P., Bassett H., Damiens A., Fichter F., Rémy H., J. Am. Chem. Soc., **63**, 889 (1941).
2. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Paper 6.40 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
3. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report MDDC-1543, Dec. 30, 1947.
4. Rossini F. D., ed., Selected Values of Chemical Thermodynamics, Nat. Bur. Stand. (U. S.) Circ. 500, U. S. Government Printing Office, Washington, 1952.
5. Thomas C. A., Warner J. C., eds., Report MUC-JCW-223, Dec. 1944.
6. Bakes S. E., Johns I. B., по сообщению Johns I. B., Reports LA-137, Sept. 14, 1944; LADC-277, Sept. 14, 1944; and MDDC-717, Feb. 28, 1947.
7. Burke J. E., Report LA-91, May 16, 1944.
8. Bakes S. E., Johns I. B., по сообщению Kennedy J. W., Smith C. S., Report LAMS-101, June 14, 1944.
9. Fried S., Report CK-1512, Apr. 1, 1944.
10. Zachariasen W. H., Paper 20.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
11. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **4**, 231 (1951).
12. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
13. Spence R. W., Straetz R. P., Report CK-1326, Feb. 14, 1944.
14. Zvolner H., по сообщению Heath R. E. in Report CK-2089, Sept. 19, 1944.
15. Garner C. S., Moulton G. H., Report LAMS-112, July 14, 1944.
16. Heath R. E., Report CK-2089, Sept. 19, 1944.
17. Westrum E. F., Jr., Wallman J. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3530 (1951).
18. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report UCRL-633, March 20, 1950.
19. Phipps T. E., Sears G. W., Seifert R. L., Simpson O. C., Paper 6.1a of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
20. Florin A. E., Heath R. E., Report CK-1372, March 22, 1944.
21. Florin A. E., Meyer F., Heath R. E., Report CK-1701, June 21, 1944.
22. Florin A. E., Report CK-1701, June 21, 1944.
23. Bakes S. E., Crom J., Garner C. S., Johns I. B., Moulton G. H., по сообщению Johns I. B., Moulton G. H., Report LA-193, Dec. 20, 1944.
24. Fried S., Davidson N. R., Paper 6.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
25. O'Connor P. R., Report MUC-GTS-2171.
26. Florin A. E., Katz S., Report CK-1372, Mar. 22, 1944.
27. Moulton G. H., Report LAMS-101, June 14, 1944.
28. Meyer F., Zvolner H., Report CK-1763, July 17, 1944.
29. Florin A. E., Report CK-1586, May 19, 1944.
30. Meyer F., Report CN-1586, May 19, 1944.
31. Harvey B. G., Heal H. G., Maddock A. G., Rowley E. L., J. Chem. Soc., **1947**, 1010—1021.
32. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **1**, 265—268 (1948).

33. Anderson H. H., Paper 6.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
34. O'Connor P. R., Report CN-1764, July 13, 1944.
35. Robinson H. P., Report CN-2159, Oct. 19, 1944.
36. Anderson H. H., Paper 6.21 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
37. Zachariasen W. H., Report ANL-4166, June 21, 1948, p. 17.
38. Zachariasen W. H., Paper 20.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
39. Bakes S. E., Garner C. S., Johns I. B., Moulton G. H., Weinstock B., reported by Garner C. S., Report LA-112, July 14, 1944.
40. Abraham B. M., Brody B. B., Davidson N. R., Hagemann F., Karle I., Katz J. J., Wolf M. J., Paper 6.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
41. Bakes S. E., Garner C. S., Johns I. B., Moulton G. H., Walsh I., Report LAMS-72, Apr. 1, 1944.
42. Kolodney M., Report LA-148, Sept. 27, 1944.
43. Robinson H. P., Paper 6.150 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
44. Zachariasen W. H., Report CN-2069 (A-3011), Aug. 1944.
45. Anderson H. H., Paper 6.13 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
46. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 1, 268—269 (1948).
47. Abraham B. M., Davidson N. R., Paper 6.10 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
48. Sheft I., Davidson N. R., Paper 6.25 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
49. Dam J. R., Report CN-2817, Jan. 21, 1947.
50. Bluestein B. A., Garner C. S., Report LA-116, July 28, 1944.
51. Bluestein B. A., по сообщению Kennedy J. W., Smith G. S., Report LAMS-101, June 14, 1944.
52. Davidson N. R., Hagemann F., Hyde E. K., Katz J. J., Sheft I., Paper 6.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
53. Sheft I., Davidson N. R., Paper 6.24 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
54. Bluestein B. A., Garner C. S., по сообщению Kennedy J. W., Smith C. S., Report LAMS-112, July 14, 1944.
55. Hagemann F., Abraham B. M., Davidson N. R., Katz J. J., Sheft I., Paper 6.170 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
56. Cunningham B. B., Werner L. B., Paper 1.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
57. Mooney R. C. L., Zachariasen W. H., Paper 20.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
58. Westrum E. F., Jr., Paper 6.57 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
59. Dauben C., Templeton D. H., Report UCRL-1886, July 14, 1952.
60. Moulton G. H., Report LA-172, Nov. 14, 1944.
61. Phipps T. E., Sears G. W., Simpson O. C., Paper 6.1b of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
62. Davidson N. R., Report CN-2689, March 3, 1945.
63. Baldwin R. R., Edwards F., in Report CN-1503, Aug. 4, 1944.
64. Abraham B. M., Davidson N. R., Westrum E. F., Jr., Paper 6.18 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
65. Lipkin D., Perlman M. L., Weisman S. I., Report LA-139, Sept. 15, 1944.
66. Westrum E. F., Jr., Report CN-2159, Oct. 19, 1944.
67. Zachariasen W. H., Report MUC-FWHZ-119, March 15, 1945.
68. Hamaker J. W., Koch C. W., Paper 6.02 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
69. Koshland D. E., Jr., Kroner J. C., Spector L., Paper 6.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.

70. Connick R. E., McVey W. H., Paper 4.12 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
71. Werner L. B., memorandum to I. Perlman, June 14, 1944.
72. Hopkins H. H., Jr., Report CN-1946, Arg. 16, 1944.
73. Koshland D. E., J., Kroner J. C., Report CL-P-374, Jan. 9, 1945.
74. Bohlmann E. G., Manion J. P., Barrick J., Kennedy K. K., Report CN-2802, May 24, 1945.
75. Smith C., Patton R. L., Report CN-1324, Feb. 14, 1944.
76. Pittman F. K., Report LA-141, Sept. 16, 1944.
77. Cefola M., Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-419, Jan. 15, 1943.
78. Davidson N. R., Report CK-2089, Sept. 19, 1944.
79. Kraus K. A., Paper 4.17 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
80. Kraus K. A., Report CK-1371, March 21, 1944.
81. Cunningham B. B., Werner L. B., Report CN-328, Oct. 31, 1942.
82. Dam J. R., Koshland D. E., Report CL-P-387, Feb. 15, 1945.
83. Kraus K. A., Report CN-1948, Aug. 28, 1944.
84. Kraus K. A., Report CN-2289, Dec. 8, 1944.
85. Werner L. B., Report CN-2034, Sept. 15, 1944.
86. Kraus K. A., Report CN-1764, July 13, 1944.
87. Kraus K. A., Report CN-3399, June 30, 1945.
88. Werner L. B., Moore G. E., Report CN-1844, July 15, 1944.
89. Spector L., по сообщению English S. G., Stoughton R. W., Report CL-P-404, Apr. 12, 1945.
90. King E. L., Paper 4.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
91. Kraus K. A., Hindman J. C., Report CN-1948, Arg. 28, 1944.
92. Schubert J., Conn E., Leslie W. B., Report CN-2184, Sept. 30, 1944.
93. Zachariasen W. H., Report MUC-EWHZ-110, Feb. 15, 1945.
94. Koshland D. E., Jr., Dam J. R., Report CL-P-404, Apr. 12, 1945.
95. Koshland D. E., Jr., Moore G. E., Report CL-P-387, Feb. 15, 1945.
96. Zachariasen W. H., Report CN-2610, Jan. 11, 1945.
97. Moore G. E., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-354, Nov. 18, 1944.
98. Werner L. B., Moore G. E., Report CL-P-337, Oct. 11, 1944.
99. Koshland D. E., Jr., Moore G. E., Report CL-P-343, Oct. 27, 1944.
100. Dixon J. S., Report CN-2689, March 3, 1945.
101. Connick R. E., McVey W. H., Paper 6.23 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
102. Dam J. R., Report CL-P-376, Jan. 13, 1945.
103. Dam J. R., Report CL-P-387, Feb. 15, 1945.
104. Asprey L. B., Report CN-3001, June 6, 1945.
105. Zachariasen W. H., Paper 20.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
106. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 2, 291—296 (1949).
107. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 2, 57—60 (1949).
108. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 2, 60—62 (1949).
109. Goekermann R. H., Watt G. W., Report CN-3278, Oct. 25, 1945.
110. Anderson H. H., Paper 6.19 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
111. Anderson H. H., Paper 6.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
112. Anderson H. H., Paper 6.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
113. Kraus K. A., Report CK-1587, May 17, 1944.
114. Zachariasen W. H., Report ANL-4552, Dec. 8, 1950, p. 15.
115. Zachariasen W. H., Paper 20.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
116. Abraham B. M., Davidson N. R., Westrum E. F., Jr., Paper 6.60 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
117. Meyer F., Katz S., Report CK-1372, March 22, 1944.
118. Cunningham B. B., Werner L. B., in Report CN-261, Sept. 15, 1942.
119. Perlman I., Report CL-P-286, June 8, 1944.
120. Anderson H. H., Paper 6.22 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
121. Smith C., Report CK-1587, May 17, 1944.
122. Mooney R. C. L., Report CK-1597, Apr. 27, 1944.
123. O'Connor P. R., Report CN-1702, June 26, 1944.

124. King E. L., Paper 6.01 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
125. O'Connor P. R., Report CK-1511, Apr. 17, 1944.
126. Smith C., Paper 6.34 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
127. Mooney R. C. L., Report CN-1733, June 2, 1944.
128. O'Connor P. R., Report CN-1700, June 19, 1944.
129. Patton R. L., Paper 6.37 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
130. King E. L., Report CN-2726, Feb. 26, 1945.
131. Dam J. R., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-354, Nov. 18, 1945.
132. Dam J. R., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-368, Dec. 6, 1944.
133. Dam J. R., Koshland D. E., Jr., Report CL-P-361, Dec. 8, 1944.
134. Dam J. R., Werner L. B., Report CL-P-337, Oct. 11, 1944.
135. Brown W. A., Duffy D., Fleming G. B., Gibson W. B., Kelchner B. L., Pittman F. K., Schaffer R., Wolfe D. L., по сообщению Pittman F. K., Report LA-141, Sept. 16, 1944.
136. Maxwell E. S., Report LA-154, Oct. 6, 1944.
137. Koch C. W., Hamaker J. W., Report CN-2138, Sept. 25, 1944.
138. Werner L. B., Report CN-556, March 31, 1943.
139. Reas W. H., Paper 4.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
140. Hamaker J. W., Koch C. W., Report MB-REC-Memorandum 3, June 1945.
141. Dam J. R., Fries B. A., Report CN-1647, July 4, 1944.
142. Dixon J. S., Smith C., Paper 6.39 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
143. Patton R. L. Paper 6.38 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
144. Zachariasen W. H., Paper 20.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1949.
145. Craig R., Hamaker J. W., Sheline G. E., Report CN-723, June 20, 1943.
146. Hamaker J. W., Sheline G. E., Report CN-654, May 20, 1943.
147. Zachariasen W. H., Paper 20.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
148. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 2, 94—99 (1949).
149. Westrum E. F., Jr., Paper 6.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
150. Anderson H. H., Paper 6.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.

Глава 11

ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ НЕПТУНИЯ

Г. СИБОРГ

ВВЕДЕНИЕ

Известен ряд изотопов нептуния (порядковый номер 93, символ Np), причем все они получены искусственно в результате реакций под действием нейтронов или заряженных частиц; только один изотоп обнаружен в природе. Эта глава представляет собой обзор радиоактивных и некоторых других ядерных свойств этих изотопов и методов их получения. Рассмотрен также вопрос получения макроскопических количеств нептуния.

Ряд вопросов, представляющих интерес в связи с этим обзором, рассмотрен в гл. 7, посвященной изотомам плутония, на которую будут сделаны ссылки. Описание химической и физической методики, примененной для исследования радиоактивных свойств этих изотопов, приведено соответственно в гл. 15 и 16.

ИЗОТОПЫ НЕПТУНИЯ

В табл. 92 сведены радиоактивные свойства изотопов нептуния. Энергия β -распада в этой таблице оценена по замкнутым циклам радиоактивного распада и на основе рассмотрения поверхности энергии в области тяжелых ядер.

Нептуний-241. Этот изотоп был впервые идентифицирован Ортом и Стритом [1] при опытах по бомбардировке на 60-дюймовом циклотроне Крокеровской лаборатории Калифорнийского университета. Бомбардировка U^{238} ионами гелия (приблизительно 35 Мэв) привела к установлению активности с периодом полураспада 60 ± 2 мин., которая была предположительно приписана Np^{241} , образующемуся по реакции $U^{238}(\alpha, p) Np^{241}$. Поскольку эта активность не получилась ни при протонной, ни при дейтронной бомбардировке U^{238} , этот изотоп не мог быть короткоживущим изомером Np^{238} или Np^{239} . Следовательно, единственная разумная возможность — приписать этому ядру массовое число 241; нептунью-240 уже была приписана 7,3-минутная активность (см. ниже) [2, 3].

Измерения при помощи β -спектрометра [1] показали, что максимальная энергия равна $0,89 \pm 0,03$ Мэв; обнаружено наличие конверсионных электронов, соответствующих γ -лучам с энергией 0,15; 0,20; 0,26 и 0,58 Мэв. Количество электронов конверсии, соответствующих энергии квантов 0,20 Мэв, настолько велико, что выход чрезвычайно конвертированных γ -лучей по отношению к наблюдаемому числу β -частиц должен быть один к одному. При помощи пропорционального счетчика, а также методом поглощения была обнаружена большая доля рентгеновских L-лучей. Измерения поглощения в свинце показали наличие неконвертированных квантов с энергией 0,7 Мэв. Электроны конверсии Np^{239} , имевшегося в образце, не позволили разрешить по графику Кюри β -частицы

Радиоактивные свойства изотопов нептуния

Массовое число	Период полураспада	Характер распада, излучения и энергии α	Оценка энергии β -распада, Мэв	Способ образования
231	~ 50 мин.	α : 6,28	1,9 (электронный захват)	$U^{238}(d, 9n)$ $U^{235}(d, 6n)$ $U^{233}(d, 4n)$
232	13 ± 3 мин.	Электронный захват γ -лучи Рентгеновские лучи	2,7 (электронный захват)	$U^{238}(d, 3n)$
233	35 ± 3 »	Электронный захват α ($\sim 0,001\%$): 5,53 Рентгеновские лучи Электроны конверсии	1,1 (электронный захват)	$U^{235}(d, 4n)$ $U^{233}(d, 2n)$ $U^{233}(p, n)$
234	$4,40 \pm 0,05$ суток	Электронный захват γ : 1,57; 0,82; 0,75 Рентгеновские K- и L-лучи урана Электроны конверсии α : ($< 10^{-2}\%$)	1,8 (электронный захват)	$U^{235}(d, 3n)$ $U^{235}(\alpha, p4n)$ $U^{235}(p, 2n)$ $U^{233}(d, n)$ $U^{233}(\alpha, p2n)$ $Pa^{231}(\alpha, n)$ Pu^{234} (электронный захват)
235	410 ± 10 суток	Электронный захват α ($\sim 0,005\%$): 5,06 Рентгеновские K- и L-лучи урана Электроны конверсии γ : 0,066	0,17 (электронный захват)	$U^{235}(d, 2n)$ $U^{235}(\alpha, p3n)$ Pu^{235} (электронный захват)(?) $U^{238}(\alpha, pn)$
236	22 часа	Электронный захват ($\sim 67\%$) β^- ($\sim 33\%$): 0,51 (60%), 0,36 (40%) γ : 0,150 (сопровождают β^-) Рентгеновские лучи Электроны конверсии	1,0 (электронный захват) 0,5—0,6 β^-	$U^{238}(d, 4n)$ $U^{235}(d, n)$ $U^{235}(\alpha, p2n)$ $U^{233}(\alpha, p)$ $Np^{237}(\alpha, an)$ $Np^{237}(n, 2n)$ $Np^{237}(d, p2n)$
237m	$6,3 \cdot 10^{-8}$ сек.	Изомерный переход γ : 0,060; 0,011		Am^{241} α -распад
237	$(2,20 \pm 0,10) \cdot 10^6$ лет	α : 4,77, другие Рентгеновские лучи протактиния (?) γ : несколько $< 0,065$ Электроны конверсии	Устойчивый	$U^{237} \beta^-$ -распад
238	$2,10 \pm 0,01$ суток	β^- : 1,272 (47%), 0,258 (53%) γ : 1,030; 0,983, другие Рентгеновские L-лучи плутония или урана Электроны конверсии	0,1 (электронный захват) 1,3 (β^-)	$U^{238}(d, 2n)$ $U^{238}(\alpha, p3n)$ $U^{235}(\alpha, p)$ $Np^{237}(n, \gamma)$ Am^{243} α -распад $Np^{237}(d, p)$

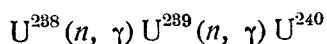
Продолжение табл. 92

Массовое число	Период полураспада	Характер распада, излучения и энергии ^a	Оценка энергии β -распада, <i>Мэв</i>	Способ образования
239	2,33 суток	β^- : 0,718 (4,8%), 0,655 (1,7%), 0,441 (31%), 0,380 (10%), 0,329 (52%) γ : 0,277; 0,228; 0,209, другие Рентгеновские лучи плутония Электроны конверсии	0,718 (β^-)	$U^{238}(d, n)$ $U^{238}(\alpha, p2n)$ $U^{239}\beta^-$ -распад
240	$7,3 \pm 0,3$ мин.	β^- : 2,16; 1,59; 1,26; 0,76 γ : 1,40; 0,90; 0,56	2,16 (β^-)	$U^{240}\beta^-$ -распад
241	60 ± 2 мин.	β^- : 0,89 γ : 0,15; 0,20; 0,26; 0,58 Электроны конверсии	1,1 (β^-)	$U^{238}(\alpha, p)$

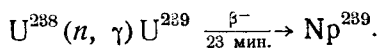
^a Энергия в миллионах электронов-вольт.

меньших энергий. Имеющиеся данные недостаточны для построения схемы распада, но они находятся в согласии с ожидаемой энергией распада.

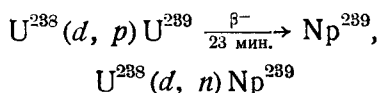
Нептуний-240. Бета-активный изотоп Np^{240} с периодом полураспада $7,3 \pm 0,3$ мин. впервые наблюдали Стаднер и Гайд [3] как продукт распада β -активного U^{240} , имеющего период полураспада 14,1 часа [4]. Последние измерения [4] показали, что Np^{240} испускает β -частицы с максимальными энергиями 2,156 (52%), 1,59 (31%), 1,26 (11%) и 0,76 Мэв (5,4%) и γ -лучи с энергией 1,40; 0,90; 0,56 Мэв. Материнское вещество U^{240} было получено в результате двух последовательных захватов нейтрона U^{238} :



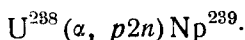
Нептуний-239. Большая часть многочисленных радиоактивных продуктов нейтронного облучения урана (в основном продукты деления) может выделяться в момент образования из тонкой пленки урана из-за высокой энергии отдачи. Но среди них Мак-Миллан [6] нашел два с определенными периодами полураспада, которые не могут быть отделены этим способом. Одна активность относилась к уже ранее известному U^{239} с периодом полураспада 23 мин., образуемому при захвате нейтрона U^{238} , а вторая с периодом полураспада 2,3 суток была впервые описана Сегре [7] как активность редкоземельного элемента. Однако Мак-Миллан и Эбельсон [8] установили, что у этой последней активности обнаруживается химическое поведение, отличное от поведения редкоземельных элементов и, по существу, отличное от поведения всех известных элементов, причем она является продуктом распада 23-минутного U^{239} . Следовательно, 2,3-суточная активность должна быть приписана Np^{239} . Ядерными реакциями, при которых образуется Np^{239} , являются следующие:



При бомбардировке урана дейтронами большой энергии образуется изотоп Np^{239} [9], согласно реакциям

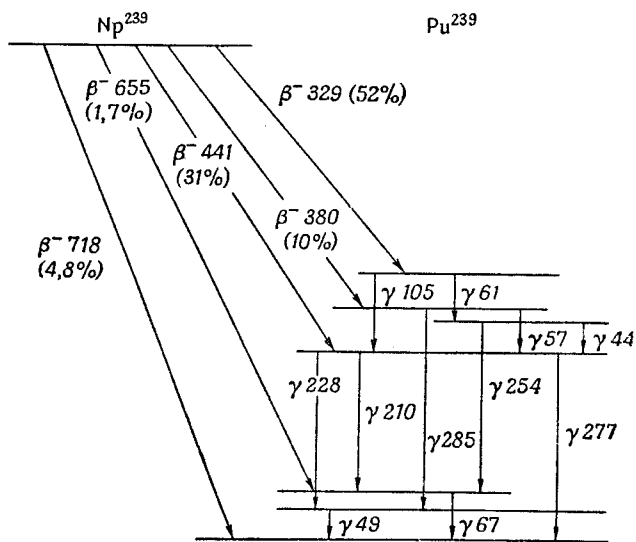


Изменение выхода с энергией дейтронов рассмотрено в гл. 7. Этот изотоп также образуется [10] при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 Мэв в результате реакции



Принятое для Np^{239} значение периода полураспада равно 2,33 суток [6, 8, 11, 12]. Схема распада сложна, причем β -излучение состоит из нескольких групп и сопровождается γ -лучами, рентгеновскими лучами и целым рядом линий электронов внутренней конверсии и электронов Оже. Самое раннее обширное исследование излучения Np^{239} было проведено Фулбрайтом [13] при помощи магнитного β -спектрографа. Для максимальной энергии он получил значение 0,70 Мэв и обнаружил 42 линии внутренней конверсии. Наиболее интенсивные девять линий были приписаны γ -квантам, которые соответствуют энергиям переходов 0,2774; 0,2278 и 0,2093 Мэв и конвертированы на уровнях K_1 , L_1 и M_1 . Ряд других линий можно было приписать линиям конверсии на L - и M -уровнях γ -квантов с энергией 0,0491; 0,0573; 0,0612; 0,0675 и 0,1055 Мэв и линиям конверсии на уровнях N и O для энергии 0,0229 Мэв. Некоторые из главных линий наблюдали также и другие исследователи ([14, 15], а также частное сообщение Гельмгольца). При помощи спектрографа с магнитной линзой и счетчиком в качестве детектора Слетис [16] сумел разложить β -спектр на компоненты с максимальной энергией 288, 403, 676 и 1179 Кэв, причем наиболее интенсивной оказалась компонента с энергией 403 Кэв. Компонента с энергией 1,179 Мэв, вероятно, вызвана каким-либо загрязнением, так как другие исследователи ее не наблюдали [13, 15], а вся энергия распада должна примерно равняться 0,7 Мэв. Компонента с энергией 676 Кэв, вероятно, должна соответствовать переходу в основное состояние. Некоторые исследования излучения были проведены методом поглощения [8, 9, 11—13, 16, 17]. Для максимальной энергии β -лучей этим методом получены значения 0,68 Мэв [13, 17] и 0,48 Мэв [15] и несколько дополнительных точек [17] у значений энергий 0,33 и 0,090 Мэв. Неясно, действительно ли последняя компонента связана с парциальным β -спектром или обусловлена электронами конверсии, которые, как было установлено спектрографическими исследованиями, должны иметь величину того же порядка. Непосредственно наблюдали γ -излучение с энергией 0,28 Мэв [12, 13, 17] и, кроме того, имеется электромагнитное излучение, которое приблизительно соответствует рентгеновским K - и L -лучам плутония [12, 17]. В сильных препаратах наблюдалось слабое излучение [15, 17] с энергией около 0,5 Мэв, повидимому, тормозное излучение. Данные, приведенные в более ранней работе [18] о более интенсивной γ -компоненте с энергией 0,7 Мэв, очевидно, связаны с загрязнениями. Измерения по совпадениям [18] и измерения при помощи счетчика без окошка, проведенные с образцом, для которого число распадов определялось по нарастанию α -активности Pu^{239} [17], показывают, что в среднем на один β -распад приходится $0,7 \pm 0,1$ электронов конверсии. Грехем и Бел [19] при помощи β -спектрометра с тонкой линзой нашли максимальные энергии для парциальных спектров 705 ± 15 Кэв (7%), 435 ± 15 Кэв (46%) и 310 ± 20 Кэв

(47%) и линии конверсии, связанные с γ -переходами 49, 57, 61, 67, 210, 227 и 276 Кэв. Измерения запаздывающих совпадений показали, что переходы 210, 227, 276 Кэв следуют за состоянием с периодом полураспада $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ сек. (это соответствует уровню 0,277 в схеме распада, о которой частным образом сообщил Кохман в 1949 г.). Томлинсон, Фулбрайт и Хауленд [20] при помощи магнитного спектрометра с двойной фокусировкой обнаружили максимумы энергий парциальных спектров 715, 654, 440 и 330 Кэв и электроны конверсии, соответствующие γ -квантам с энергией 44,2; 49,0; 57,0; 61,4; 67,5; 105; 209; 228; 254; 277 и 286 Кэв. Фридман и его сотрудники (1952 г.), исследуя этот изотоп при помощи β -спектрометра, нашли максимальные энергии парциальных β -спектров 718 Кэв (4,8%), 655 Кэв (1,7%), 441 Кэв (31%),



Р и с. 45. Схема β -распада Np^{239} .

Энергии в килоэлектронвольтах.

380 Кэв (10%) и 329 Кэв (52%). Конверсионные линии, обнаруженные ими, соответствуют γ -квантам с энергией 13, 19, 44, 49, 57, 61, 67, 77, 105, 209, 228, 254, 277, 285, 316 и 334 Кэв. По этим данным, Азаро и Перльман (ноябрь, 1952 г.) предложили схему распада, представленную на рис. 45.

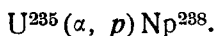
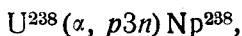
Изотоп Np^{239} , полученный при нейтронном облучении урана, был тщательно испытан в отношении деления на медленных нейтронах, и для эффективного поперечного сечения был найден верхний предел около $3 \cdot 10^{-24}$ см² [21]. Был также найден верхний предел для самопроизвольного деления — 40 000 актов деления на грамм в час, что соответствует нижнему пределу для периода полураспада $5 \cdot 10^{12}$ лет [22].

Важное значение Np^{239} определяется, с одной стороны, тем, что он является промежуточным звеном при производстве в больших масштабах Pu^{239} , являющегося продуктом β -распада Np^{239} , с другой стороны, тем, что он служит удобным и легко доступным индикатором при химических исследованиях этого элемента. Наиболее ранние работы такого рода были проведены Мак-Милланом и Эбельсоном [8], Штарке [23, 24], которые, видимо, независимо друг от друга открыли Np^{239} , а также

Штрассманом и Ганом [25] и Сиборгом и Валем [26]. В большинстве работ Плутониевого проекта по химии нептуния, выполненных в первые годы после его открытия, также был использован этот изотоп. Результаты работ рассмотрены в гл. 12 этого тома.

Нептуний-238. Установлено [9, 27, 28], что при бомбардировке урана дейтронами с энергией 15 Мэв, кроме Np^{239} , образуется изотоп нептуния с периодом полураспада 2 суток, испускающий β - и γ -лучи большой энергии. Превращение этого изотопа при распаде в Pu^{238} , для которого идентификация массового числа рассмотрена в гл. 7, а также другие факты показывают, что это Np^{238} , образовавшийся по реакции $\text{U}^{238} (d, 2n) \text{Np}^{238}$. Эта реакция уже рассмотрена в гл. 7.

Бомбардировка урана ионами гелия большой энергии (приблизительно 40 Мэв) также приводит к образованию данного изотопа [10]:

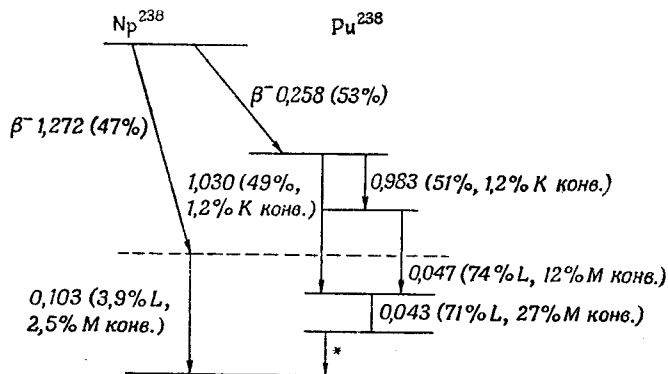


Первым доказательством образования Np^{238} по реакции $\text{Np}^{237} (n, \gamma) \text{Np}^{238}$ было открытие Pu^{238} в плутонии, получаемом в ядерном реакторе [29]. Это было приписано цепи реакций, включающих также и написанную выше, как уже было рассмотрено в гл. 7. Эта реакция впоследствии наблюдалась [30, 31] непосредственно, для чего был использован изолированный Np^{237} . Важной особенностью этой реакции является то, что она открывает путь для получения Np^{238} , свободного от других короткоживущих изотопов нептуния, и Pu^{238} , свободного от других изотопов плутония, при условии, если имеется достаточное количество Np^{237} .

Исследования Np^{238} ранее осложнялись [9] тем, что при получении этого изотопа дейтронной бомбардировкой урана он сопровождается всегда сравнимыми количествами Np^{239} . Из-за близости периода полураспада последнего (2,33 суток) к периоду полураспада Np^{238} требовался сложный дифференциальный анализ кривых распада и поглощения.

Джеффи и Магнусон [30—32] исследовали радиоактивные свойства Np^{238} , полученного нейтронным облучением Np^{237} без каких-либо посторонних β -излучателей. Поэтому эта реакция является прекрасным источником Np^{238} сравнительно высокой радиологической чистоты. Как сообщили авторы, эффективное поперечное сечение для реакции $\text{Np}^{237} (n, \gamma) \text{Np}^{238}$ на медленных нейтронах [32] равно приблизительно $170 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Это значение основано на предположении, что ветвью электронного захвата для Np^{238} можно пренебречь, что, повидимому, является надежным допущением. Фридман, Джеффи и Вагнер [33], используя Np^{238} , приготовленный таким путем, определили более точно характеристики излучения этого изотопа. Наилучшее полученное ими значение периода полураспада равно $2,10 \pm 0,01$ суток. Было установлено, что β -спектр сложный и состоит из двух парциальных β -спектров с максимальными энергиями 0,258 Мэв (53%) и 1,272 Мэв (47%). В совпадении с β -частицами меньшей энергии испускаются γ -кванты с энергией 1,030 Мэв. Наблюдается большое количество мягких линий электронов конверсии, из которых по крайней мере одна (соответствующая энергии квантов около 100 Кэв) совпадает с β -частицами наибольшей энергии. Электроны конверсии соответствуют γ -лучам с энергией 0,0430—0,986 Мэв. Обнаружено также электромагнитное излучение, которое приближенно соответствует характеристическому рентгеновскому L-излучению плутония или урана [30—32], однако не обнаружено никаких линий конверсий или рентгеновских лучей, которые бы соответ-

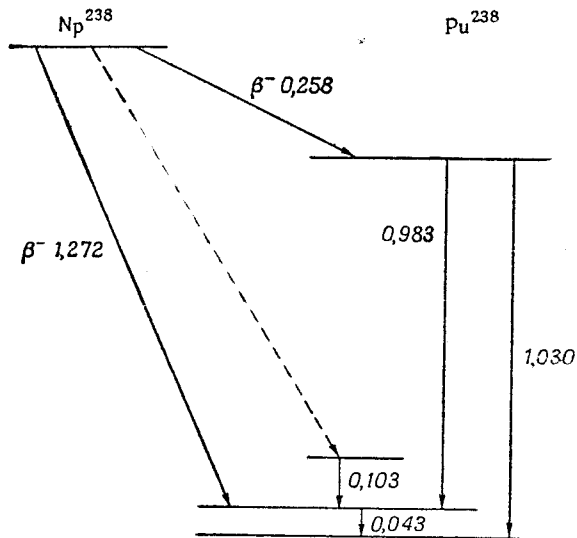
ствовавали K -захвату [33]. Фридман, Джеффи и Вагнер [33] предложили схему распада, представленную на рис. 46. Обозначенный звездочкой переход может отвечать γ -квантам с энергией $0,044 \text{ Мэв}$, конверсионные линии которого не различимы от линий конверсии, соответствующих $0,043 \text{ Мэв}$, или γ -квантам с энергией 13 Кэв , если пунктирный уровень тождественен с находящимся над ним, или же γ -квантам с энергией



Р и с. 46. Схема распада Np^{238} .

Энергии в миллионах электроноввольт.

60 Кэв (менее вероятно), если пунктирный уровень тождественен с уровнем, расположенным как раз под ним. Дальнейшие исследования показали, что действительная схема распада, повидимому, несколько отличается от приведенной на рис. 46. Например, Азаро и Перльман



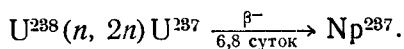
Р и с. 47. Схема β -распада Np^{238} .

Энергии в миллисах электроноввольт.

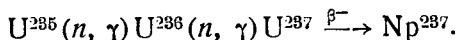
предложили схему, представленную на рис. 47. Здесь имеется некоторая неопределенность в отношении перехода с испусканием β -частиц с энергией $1,272 \text{ Мэв}$; неясно — переходит ли ядро при этом в основное состояние или в состояние возбуждения 43 Кэв .

Опытами Стадиера, Гопкинса, Гиорсо и Бентли [34] установлено, что изотоп Np^{238} , полученный по реакции $\text{U}^{238} (d, 2n) \text{Np}^{238}$, делится на тепловых (медленных) нейтронах с эффективным поперечным сечением около $1700 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (если пренебречь превращением, связанным с электронным захватом).

Нептуний-237. Изотоп Np^{237} открыт Сиборгом и Валем [35], которые подвергли 1 кг урана облучению нейтронами большой энергии (за счет бомбардировки бериллия дейтронами) и химически выделили нептуниевую фракцию после выдержки, достаточной для распада β -активного U^{237} с периодом полураспада 6,8 суток [36, 37]. При этом наблюдается α -активность, указывающая на образование Np^{237} по реакции



Эта же реакция приводит к накоплению заметных количеств Np^{237} в уране реактора, как это уже было рассмотрено в гл. 7 и будет далее рассмотрено в этой главе. Образование данного изотопа происходит в уране реактора также по дополнительному механизму



Этот способ образования играет сравнительно незначительную роль в реакторах на природном уране, но приводит к накоплению значительных количеств Np^{237} в реакторах большой интенсивности на концентрированном U^{235} .

Этот изотоп, повидимому, образуется в результате других реакций при бомбардировке урана дейтронами и ионами гелия, а также при электронном захвате у Pu^{237} , однако в этих случаях его удельная активность слишком мала, чтобы его можно было обнаружить.

Когда Np^{237} был открыт, его период полураспада был оценен значением $3 \cdot 10^6$ лет [35]. Это значение было получено путем сопоставления α -активности выделенного Np^{237} (около 0,5 мкк) с β -активностью U^{237} , из которого он был получен. Этот метод был связан со значительными неточностями, так как схема распада U^{237} не была твердо установлена. С появлением весовых количеств Np^{237} стало возможным точнее изменить удельную активность и установить более точное значение для периода полураспада $(2,20 \pm 0,10) \cdot 10^6$ лет [38, 39]. При этих экспериментах впервые были получены чистые соединения нептуния. Предыдущие попытки получения чистых соединений [40], очевидно, оказались безуспешными, поскольку определение периода полураспада дало значение $6 \cdot 10^6$ лет.

Средний пробег α -частиц Np^{237} при нормальных условиях оказался равным $3,22 \pm 0,02 \text{ см}$ [41], что соответствует энергии α -частиц $4,72 \pm 0,03 \text{ Мэв}$ [42]. Более позднее определение при помощи импульсного анализатора (Гиорсо, 1948 г.) дало для энергии α -частиц лучшее значение: $4,77 \pm 0,02 \text{ Мэв}$. В результате анализа α -импульсов было показано наличие у этого изотопа нескольких групп α -частиц меньшей энергии (Гиорсо, 1950 г.), однако до сих пор эти энергетические группы не разрешены. Было обнаружено (Магнуссон и Гиорсо), что очищенные образцы, содержащие, помимо Np^{237} , неизвестную активность, испускают квантовое излучение, похожее на характеристическое рентгеновское излучение тяжелого элемента, и электроны конверсии небольшой энергии. На 10 α -частиц приходится примерно 1 квант рентгеновских лучей, причем это соотношение не зависит от дозы облучения при образовании нептуния в реакторе. Это показывает, что данное излучение, вероятно, сопровождает распад Np^{237} и связано с указанной выше сложностью схемы

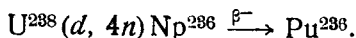
распада. Данлеви и Сиборг [43] методом фотоэмульсии наблюдали электроны конверсии, соответствующие γ -квантам с энергией, меньшей чем 65 Кэв, в количестве около 80% к числу α -частиц. Np^{237} совершенно определенно устойчив по отношению к β -распаду.

Наиболее ранние опыты по выявлению деления Np^{237} [35] показали, что этот изотоп не делится на медленных нейтронах. Опыты с быстрыми нейтронами показали, что он делится под действием нейтронов с энергией в несколько сот тысяч электроновольт и выше [44, 45]. Исследования, проведенные с тщательно очищенными Np^{237} в очень интенсивных потоках тепловых нейтронов, показали, что он хотя и делится на тепловых нейтронах, но с крайне низким эффективным поперечным сечением $0,019 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [46].

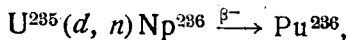
Нептуний-237 поглощает медленные нейтроны, образуя Np^{238} с эффективным поперечным сечением, о котором сначала сообщалось [31], что оно равно приблизительно $110 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, а затем было приведено более точное значение $170 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [32] (для нейтронов уранового реактора на тяжелой воде в «тепловой колонне»). Скорость самопроизвольного деления меньше 5 актов деления на грамм в час, что соответствует нижнему пределу периода полураспада $4 \cdot 10^{16}$ лет [22].

При α -распаде Am^{241} образуется метастабильное ядро Np^{237} с периодом полураспада $(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$ сек. [47]. Этот период полураспада соответствует испусканию γ -кванта с энергией 59,7 Кэв, за которым мгновенно следует испускание квантов с энергией 11 Кэв.

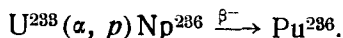
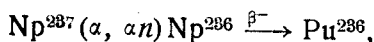
Нептуний-236. Изотоп Np^{236} открыт Джеймсом, Флорином, Гопкинсом и Гиорсо [10]. Мишень из U^{238} , обедненного U^{235} , была подвергнута бомбардировке дейтронами с энергией 20 Мэв; в выделенной нептуниевой фракции наблюдалось накопление α -активности с пробегом α -частиц 4,3 см. Эти α -частицы, по данным других опытов, принадлежат Pu^{236} . Следовательно, было показано образование Np^{236} по реакции



То же явление было обнаружено при бомбардировке концентрированного U^{235} дейтронами с энергией 20 Мэв (первая реакция, при которой оно было обнаружено) и ионами гелия с энергией 40 Мэв [10]:

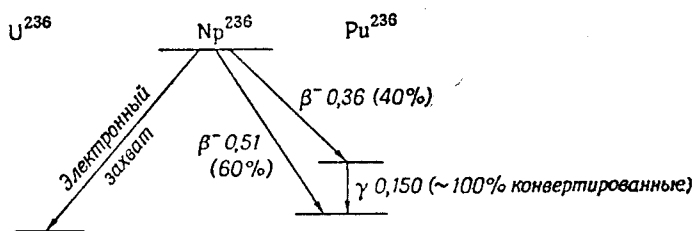


и при бомбардировке ионами гелия с энергией 40 Мэв Np^{237} [48] и U^{233} [49]:



При бомбардировке U^{235} и U^{233} ионами гелия в нептуниевой фракции обнаруживается не только α -активность от накопления Pu^{236} , но также β -частицы от распада Np^{236} . По скорости накопления α -активности при бомбардировке U^{235} ионами гелия можно вывести для Np^{236} значение периода полураспада 22 часа [10]. Анализ кривой распада по опытам с U^{235} дал независимое значение для периода полураспада 21 час [10]. Джеймс, Флорин, Гопкинс и Гиорсо [10] не были в состоянии приготовить образцы Np^{236} , свободные от превосходящих количеств Np^{238} и Np^{239} . Поэтому они для энергии β -распада смогли дать лишь очень

широкие пределы. Орт и О'Келли [50], пользуясь очень чистым U^{235} (99,94 %), повторили опыты с дейтронной бомбардировкой и приготовили достаточно активные препараты для проведения измерений поглощения и анализа в β -спектрометре. Эти измерения указывают на сложность спектра и дают максимальные энергии 0,51 Мэв (60%) и 0,36 Мэв (40%). Обнаружены также весьма конвертированные γ -лучи с энергией 150 Кэв. При измерениях со спектрометром отмечен избыток L -электронов Оже по сравнению с электронами конверсии, что находится в соответствии с избытком рентгеновских L -лучей, обнаруженных при измерениях по поглощению. Это указывает на наличие превращения в результате электронного захвата, а количество рентгеновских L -лучей указывает, что отношение ветви электронного захвата к ветви β -распада равно примерно 2. По отношению количеств рентгеновских L -лучей к K -лучам,

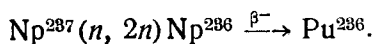


Р и с. 48. Схема распада Np^{236} .

Энергии в миллионах электрoн-вольт. Отношение ветвей электронного захвата и β -распада приблизительно равно 2.

найденному при измерении поглощения, Орт и О'Келли установили, что отношение L -захвата к K -захвату равно примерно 2. Предложенная ими схема распада представлена на рис. 48.

Присутствие Pu^{236} в плутонии, получаемом в ядерном реакторе (Гиорсо, 1945 г.), указывает на то, что под действием реакторных нейтронов протекает реакция

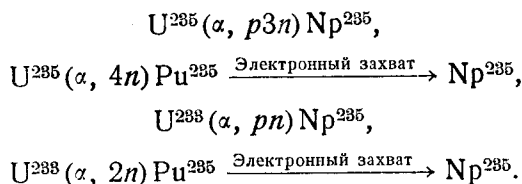


Филдс, Пайл и Мех [51] определили, что поперечник этой реакции равен $0,0027 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ для нейтронов с распределением по энергиям, преобладающим в урановом стержне уранграфитового реактора. Значение было исправлено с учетом отношения ветвей электронного захвата и β -распада. Стадиер, Гопкинс, Гиорсо и Бентли [34] при исследовании деления Np^{238} обнаружили в нептуниевой фракции урана, подвергнутого дейтронной бомбардировке, делимость под действием медленных нейтронов, не уменьшающуюся с периодом полураспада какого-нибудь из известных изотопов, могущих здесь возникнуть. Поэтому деление должно быть отнесено к долгоживущему изомерному состоянию Np^{236} . Позднее Стадиер [52] получил некоторые доказательства накопления 1,3 суточного Ra^{232} из нептуния, полученного из того же источника. Таким образом, можно считать, что он косвенно наблюдал α -распад этого долгоживущего изомера Np^{236} . Эти наблюдения требуют подтверждения, чтобы считать существование изомера твердо установленным.

Нептуний-235. Джеймс, Флорин, Гопкинс и Гиорсо [10] в нептуниевой фракции урана, подвергнутого бомбардировке дейтронами с энергией 20 Мэв, обнаружили после тщательной очистки долгоживущую

активность, для которой характерно электромагнитное излучение небольшой энергии; последняя обычно испускается веществом, в котором происходит электронный захват. Бомбардировкой урановых мишеней с различным изотопическим составом было установлено, что эта реакция происходит с U^{235} . В настоящее время доказано, что эта активность относится к Np^{235} , который получается в результате реакции $U^{235} (d, 2n) Np^{235}$.

При бомбардировке U^{235} [10] и U^{233} [49] ионами гелия с энергией 40 Мэв также получается Np^{235} в результате некоторых или всех перечисленных ниже реакций:



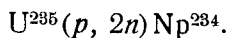
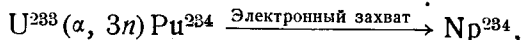
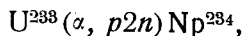
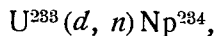
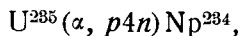
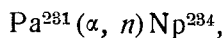
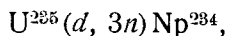
Отсутствие долгоживущей активности нептуния при бомбардировке U^{233} дейтронами [49] служит подтверждением принадлежности этой активности изотопу Np^{235} .

Наиболее точная оценка периода полураспада, полученная по распаду нескольких образцов в течение месяцев, дает значение 410 ± 10 суток [53]. Образцы были приготовлены бомбардировкой 95 %-ного U^{235} дейтронами с энергией 20 Мэв. Наблюдаемое излучение состояло из характеристических рентгеновских L -лучей урана, электронов конверсии небольшой энергии [10, 53] и γ -квантов с энергией 66 Кэв [54]. Большой период полураспада и очевидное отсутствие γ -излучения указывают на небольшую энергию распада, что находится в согласии с ожидаемой для Np^{235} величиной энергии распада (табл. 90). Джеймс, Гиорсо и Орт [53] при измерении по поглощению обнаружили преобладание рентгеновских L -лучей, которое соответствует отношению L -захвата к K -захвату, большему чем 10, что и следовало ожидать для такого тяжелого элемента при небольшой энергии распада. Они также заметили, что Np^{235} испускает и α -частицы с энергией $5,06 \pm 0,02$ Мэв при отношении ветвей α -распада к электронному захвату около 0,005 %.

Нептуний-234. Изотоп Np^{234} открыт Джеймсом, Флорином, Гопкинсом и Гиорсо [10], которые установили, что нептуниевая фракция, выделенная из мишени U^{235} , бомбардированного дейтронами с энергией 20 Мэв, содержит, помимо Np^{238} и Np^{239} (из присутствующего U^{238}), активность, распадающуюся с периодом полураспада около 4 суток. Эта активность характеризуется мягкими электронами, рентгеновскими лучами и γ -излучением большой энергии. Затем этот изотоп наблюдался при реакциях Ra^{231} с ионами гелия (40 Мэв [55]), U^{235} [10] и U^{233} с дейтронами (20 Мэв [49]) и с ионами гелия (40 Мэв [49, 56]) и U^{235} с протонами (15 Мэв; Геккерманн, О'Коннор и Нокс, 1946 г.).

Разнообразие в способах получения такой активности ограничивает массовое число двумя значениями 233 или 234. Выбор может быть сделан по энергии распада, так как можно ожидать, что Np^{234} неустойчив по отношению к процессу электронного захвата с энергией 1,8 Мэв, а Np^{233} неустойчив с энергией 1,1 Мэв. Поскольку наблюдается испускание γ -квантов с энергией 1,4 Мэв (рис. 49), этот изотоп, повидимому, является Np^{234} , если ядро распадается из основного состояния. На основе этого допущения реакциями, при которых может быть получен

ЭТОТ ИЗОТОП, ЯВЛЯЮТСЯ:



В случае бомбардировки U^{233} ионами гелия образование Pu^{234} наблюдалось непосредственно [56]. При этой бомбардировке возникала активность плутония с периодом полураспада около 8 час., которая, как известно, относится к Pu^{234} (см. гл. 7) и частично исчезает в результате электронного захвата. Была показана генетическая связь между 8-часовым плутонием и 4-суточным нептунием.

Для Np^{234} установлен период полураспада $4,40 \pm 0,05$ суток [49] и $4,4 \pm 0,1$ суток [55]. Орт, О'Келли и Гиорсо, пытаясь исследовать излучение Np^{234} , установили, что главными составляющими электромагнитного излучения являются рентгеновские L -лучи и жесткая γ -линия и лишь небольшое количество лучей промежуточной энергии, которые можно обнаружить по кривым поглощения в свинце. При исследовании кривых поглощения в бериллии были обнаружены в небольшом соотношении электроны конверсии с энергией примерно 0,3 и 0,8 Мэв. При исследованиях, проведенных Ортом и Стритом [1] и О'Келли [57] при помощи β -спектрометра, обнаружено наличие электронов конверсии, которые соответствуют γ -квантам с энергией 0,177, 0,442, 0,803 и 1,42 Мэв. Измерения поглощения рентгеновских лучей, произведенные ими, показали, что отношение L -захвата к K -захвату примерно равно 1. При помощи синтилляционного спектрометра Гофф [54] нашел γ -кванты с энергией 1,57, 0,82, 0,75 Мэв и предложил схему распада, представленную на рис. 49. Гамма-лучами с энергией квантов 1,57 Мэв, несомненно, являются те, для которых на основании измерений по поглощению в свинце приводилось значение энергии 1,9 Мэв [49, 55].

Безуспешно производились поиски позитронов [49]. Это указывает, что испускание позитронов, энергетически возможное, происходит в количестве меньшем, чем несколько распадов на 1000. Не обнаружено точно также α -распада, что соответствует [49] верхнему пределу для отношения ветвей распада 10^{-4} . Систематика [58] α -распада показывает, что это нечетно-нечетное ядро должно иметь долю α -ветви, меньшую чем приведенный выше предел.

Эффективное поперечное сечение деления на медленных нейтронах Np^{234} , полученного по реакции $U^{233}(d, n)Np^{234}$, было приближенно измерено Гайдом, Бентли и Гагеманном [59]. Они приводят значение от $600 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ до $1200 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, причем такая неточность связана с методом оценки количества Np^{234} , которое определялось по измерению

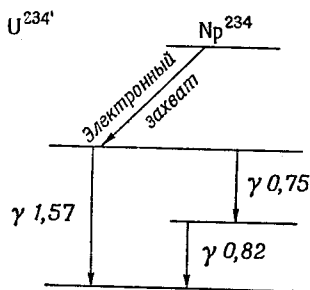
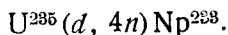
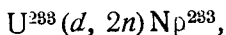


Рис. 49. Схема распада Np^{234} .

Энергии в миллионах электронов-вольт.

интенсивности рентгеновских лучей в соответствии с принятой авторами схемой электронного захвата.

Нептуний-233. В нептуниевой фракции, полученной из U^{233} и U^{235} , бомбардированных дейтронами с энергией от 45 до 100 Мэв, Магнуссон, Томпсон и Сиборг [60] систематически наблюдали рентгеновские лучи, убывающие с периодом полураспада 35 ± 3 мин. Показав, что активное вещество не превращается в U^{232} , и исключив более легкие изотопы, они приписали эту активность Np^{233} , который образуется по реакциям

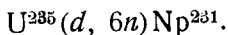
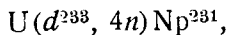


Данные по поглощению [60] указывают, что, помимо рентгеновских лучей, характерных для процесса электронного захвата, имеются мягкие электроны с энергией примерно 300 Кэв, свидетельствующие об испускании в какой-то мере конвертированных γ -лучей. В анализаторе α -импульсов был обнаружен α -пик, соответствующий энергии 5,53 Мэв, который уменьшается с периодом полураспада 35 мин. Было вычислено, что отношение ветвей К-захвата к α -распаду равно $1,5 \cdot 10^{-5}$. Как сообщили Орт и Гласс, они наблюдали образование Np^{233} при бомбардировке U^{233} дейтронами с энергией 9 Мэв. Это служит подтверждением приписываемому этому изотопу массового числа.

Нептуний-232. По кривой уменьшения электромагнитного излучения нептуния, образованного при бомбардировке U^{233} дейтронами с энергией 45 Мэв, Магнуссон, Томпсон и Сиборг [60] заметили 13-минутную активность, которая, как они полагают, относится к Np^{232} . Хотя тщательные измерения поглощения этого 13 ± 3 -минутного излучения не были приняты, но близкое подобие поглощения рентгеновских лучей Np^{233} в бериллии и свинце не оставляет сомнений в том, что составной частью этого излучения являются рентгеновские лучи. Были также обнаружены жесткие γ -лучи.

Хотя 13-минутная активность, связанная с испусканием рентгеновских лучей, была предварительно приписана Np^{232} (электронный захват), все же для подтверждения необходимо провести дальнейшие исследования. Образование с заметным выходом U^{232} как продукта распада Np^{232} послужило бы убедительным доказательством правильности приписываемого массового числа. Совершенно не замечено α -активности в согласии с систематикой α -радиоактивности [58], по предсказаниям которой ветвь α -распада должна быть меньше предела обнаружения при существующей чувствительности эксперимента.

Нептуний-231. При бомбардировке природного урана дейтронами с энергией 100 Мэв образуется с малым выходом α -активность, приписываемая Np^{231} , который был идентифицирован [60] по повторному химическому отделению дочернего протактиния из нептуниевой фракции и измерению 38-минутного периода полураспада Ra^{227} . Большой выход этой активности достигался бомбардировкой U^{233} и U^{235} дейтронами по реакциям



Данные по анализу α -импульсов указывают, что энергия α -частиц равна 6,28 Мэв. Измерения периода полураспада Np^{231} усложнились присутствием дочерних продуктов его α -распада. Однако все результаты указывают на то, что период полураспада Np^{231} равен 50 мин. Несомненно, изотоп Np^{231} неустойчив по отношению к электронному захвату,

но возможное определение доли ядер Np^{231} , подвергающихся электронному захвату с образованием U^{231} , путем измерения числа атомов этого дочернего продукта весьма нечувствительно и позволяет лишь установить для отношения электронного захвата к испусканию α -частиц верхний предел 10^3 . По верхнему пределу установленной величины рентгеновского излучения Np^{231} верхний предел для этого отношения может быть уменьшен до величины 10^2 .

ПОЛУЧЕНИЕ НЕПТУНИЯ В БОЛЬШИХ МАСШТАБАХ

Нептуний, будучи элементом с нечетным порядковым номером, имеет лишь один изотоп, устойчивый по отношению к β -распаду, Np^{237} . К счастью, этот изотоп обладает большой устойчивостью по отношению к α -распаду, причем период полураспада ($2,2 \cdot 10^6$ лет) достаточно велик, чтобы пренебрегать его распадом, но мал, чтобы при измерениях радиоактивности удельная активность оказывалась достаточно большой. Кроме того, Np^{237} образуется в реакторах на природном уране с достаточно высоким выходом для выделения значительных его количеств. Хотя Np^{239} и другие изотопы нептуния во многих случаях могут служить индикаторами при химических исследованиях, как будет показано в гл. 12, применение макроскопических количеств Np^{237} оказалось неоценимым для развития химии этого элемента. Кроме того, этот изотоп оказался ценным исходным материалом для получения искусственных ядер.

В гетерогенных уран-графитовых реакторах Np^{237} получается из промежуточного продукта U^{237} примерно в количестве 0,1% от образующегося Pu^{239} [61, 62]. Из этих цифр видно, что могут быть получены значительные количества этого элемента. Вскоре после пуска Хандфордского плутониевого завода был разработан метод переработки сбросных растворов, содержащих нептуний, для извлечения граммовых количеств Np^{237} . Путем применения надлежащих методов химического разделения в будущем должно стать возможным извлечение всего нептуния, образующегося в процессе работы урановых реакторов.

Уже было отмечено, что в реакторах, содержащих U^{235} , имеется дополнительный механизм образования Np^{237} , связанный с последовательным захватом нейтронов ядрами U^{235} и U^{236} . Этот механизм сравнительно несущественен в реакторах с природным ураном, но он может стать преобладающим в реакторах с большой удельной мощностью, содержащих уран, обогащенный изотопом U^{235} . В частности, если уран после неоднократной регенерации возвращается в реактор и в нем накапливается U^{236} в количестве нескольких процентов от количества U^{235} , то при сочетании работы реактора как источника энергии с соответствующей операцией разделения можно получить граммы нептуния в день.

НЕПТУНИЙ В ПРИРОДЕ

Появлялись отдельные сообщения об открытии трансурановых элементов в минералах, но ни одно из сообщений об открытии элемента 93 не было подтверждено (хотя наличие Np^{237} , как будет показано ниже, может быть легко продемонстрировано).

Лоринг и Дрюс [63—66] в 1925 г. производили поиски элемента 93 в технических солях марганца и в пиролюзите, предполагая, что этот элемент должен быть гомологом марганца. Считая, что он должен быть более похожим на элемент рений с порядковым номером 75, они готовили из сырьевых материалов концентраты рения и подвергали их рентгенографическому анализу. Были замечены слабые линии вблизи тех

длин волн, которые по расчетам должны соответствовать наиболее характерным линиям элемента 93. Это считалось указанием на возможное присутствие элемента 93, хотя такое доказательство не рассматривалось в качестве окончательного. Поскольку эти доводы в дальнейшем не получили подтверждения, происхождение наблюдавшихся линий следует, повидимому, приписать какому-нибудь другому элементу или элементам.

В 1934 г. Коблик [67] сообщил, что им из богемской смоляной руды выделен новый элемент, для которого он предложил наименование «богемий». Основываясь на том, что методика выделения этого элемента была предназначена для концентрирования гомолога рения, а весовой анализ указывал на атомный вес 240, он приписал этому элементу порядковый номер 93. Смоляная руда, согласно этому, содержала 1% богемия. Химический и рентгенографический анализ, произведенный Ноддаком [68], показал, что в руде отсутствует элемент 93 или какой-либо иной неизвестный элемент. В действительности этот материал оказался сложной смесью, содержащейся в минерале вольфрама, ванадия и серебра, и сам Коблик отказался от притязаний на открытие [69].

В 1938 и 1939 г. Халубей и Кошуа [70, 71] сообщили о результатах своих измерений при помощи рентгеноспектрографа с фокусировкой. Они указывали, что эти измерения свидетельствуют о существовании элемента 93 в таких радиоактивных минералах, как мадагаскарский бетафит, бразильский монацит, а также колумбит и танталит различного происхождения. Они предложили для этого элемента наименование «секваний» в честь периода цивилизации, существовавшего когда-то на берегах Сены. Однако эти наблюдения не получили подтверждения.

В 1941 г. Валь [72] сообщил о том, что при масс-спектрографических исследованиях он заметил новую массовую линию, соответствующую веществу с массовым числом 237, которое он обнаружил в рудах колумбита и танталита. Хотя по массе это соответствует изотопу Np^{237} , очень трудно представить себе, как мог этот изотоп там оказаться в таких больших количествах. Повидимому, необходимо найти иное объяснение появлению этой массовой линии.

На основе современного уровня наших знаний о ядерных свойствах изотопов нептуния можно утверждать, что ни один из них не является достаточно устойчивым, чтобы существовать на земле, если только он не возник сравнительно недавно. Все изотопы, за исключением Np^{237} , бета-неустойчивы и имеют короткие периоды полураспада, а Np^{237} обладает по отношению к α -излучению периодом полураспада $2,2 \cdot 10^6$ лет, что в геологическом масштабе является очень коротким сроком. Следы 2,3-суточного Np^{239} должны находиться в урановых минералах за счет непрерывного образования при захвате ураном-238 нейтронов из различных источников. Это вытекает из открытий Сиборга и Перльмана [73], Гарнера, Боннера и Сиборга [74], Левине и Сиборга [75] и Пеппарда с сотрудниками [76], что в урановых минералах имеются следы Pu^{239} . Весьма вероятно, что крайне малые следы Np^{237} (порядка 1 на 10^{12} или на 10^{13} частей руды) существуют в урановых минералах в результате образования β -активного U^{237} за счет реакции ($n, 2n$) при действии быстрых нейтронов на U^{238} . В действительности Пеппард, Мезон, Грей и Мех [77] установили, что в смоляной руде из Бельгийского Конго Np^{237} присутствует в концентрациях, отвечающих отношению Np^{237} к U^{238} , равному $1,8 \cdot 10^{-12}$. Не исключается совершенно, но представляется крайне невероятным наличие в природе геологически долгоживущих изотопов плутония или элемента с большим порядковым номером, среди продуктов распада которого имелся бы и изотоп нептуния. Такая возможность рассмотрена в гл. 7, посвященной изотопам плутония.

В работе Квилла [78] дано более полное рассмотрение самых ранних предположений и притязаний относительно возможности нахождения элемента 93 в природе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Orth D. A., Street K. Jr., частное сообщение, 1951; Orth D. A., Ph. D. thesis University of California, Jan. 1951; Report UCRL-1059 (rev.), Nov. 1951.
2. Studier M. H., Hyde E. K., Report ANL-WMM-461, Feb. 18, 1949.
3. Hyde E. K., Studier M. H., Report ANL-4182, Aug. 4, 1948.
4. Knight J. D., Bunker M. E., Warren B., Starner J. W., Report AECD-3509, Apr. 1953; Phys. Rev., **91**, 889 (1953).
5. Hyde E. K., Studier M. H., Report ANL-WMM-445, Dec. 13, 1948.
6. McMillan E. M., Phys. Rev., **55**, 510 (1939).
7. Segrè E., Phys. Rev., **55**, 1104 (1939).
8. McMillan E. M., Abelson P. H., Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
9. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Paper 1.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949 (report written March, 21, 1942).
10. James R. A., Florin A. E., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 22.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
11. Wahl A. C., Seaborg G. T., Report CN-266, Sept. 14, 1942.
12. Feather N., British Report CPB-83, 1942.
13. Fulbright H. W., Paper 14.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
14. Philipp K., Riedhammer J., Wiedmann M., Naturw., **32**, 210, 229 (1944).
15. Philipp K., Riedhammer J., Z. Naturforsch., **1**, 376 (1946).
16. Slatis H., Nature, **160**, 579 (1947); Arkiv Mat. Astron. Fysik, **35A**, No 3 (1948).
17. Halperin J., Koshland D. E., Jr., Report CN-3422x, June 30, 1945.
18. Mitchell A. C. G., Langer L. M., Brown L. J., Report CN-409, Dec. 30, 1942.
19. Graham R. L., Bell R. E., Phys. Rev., **83**, 222 (1951).
20. Tomlinson E. P., Fulbright H. W., Howland J. J., Jr., Phys. Rev., **83**, 223 (1951).
21. Floyd J. J., Schofield H. Z., Halperin J., Borst L. B., Report Mon-P-85, March 31, 1946.
22. Segrè E., Phys. Rev., **86**, 21 (1952).
23. Starke K., Naturw., **30**, 107 (1942).
24. Starke K., Naturw., **30**, 577 (1942).
25. Strassmann F., Hahn O., Naturw., **30**, 256 (1942).
26. Seaborg G. T., Wahl A. C., Paper 1.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **70**, 1128 (1948) (report written March 19, 1942).
27. Seaborg G. T., McMillan E. M., Kennedy J. W., Wahl A. C., Paper 1.1a of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Phys. Rev., **69**, 366 (1946) (submitted Jan. 28, 1941).
28. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Paper 1.1b of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Phys. Rev., **69**, 367 (1949) (submitted March 7, 1941).
29. Crawford J. A., Report CN-2767, Apr. 13, 1945.
30. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Paper 14.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
31. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Report CN-2767, Apr. 13, 1945.
32. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Report ANL-4630, Oct. 9, 1947.
33. Freedman M. S., Jaffey A. H., Wagner F. Jr., Phys. Rev., **79**, 410 (1950); Phys. Rev., **84**, 158 (1951).
34. Studier M. H., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Bentley W. C., Report CF-3762, March 25, 1947.
35. Wahl A. C., Seaborg G. T., Paper 1.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Phys. Rev., **73**, 940 (1948) (report written Apr. 14, 1942).
36. Nishina Y., Yasaki T., Ezoe H., Kimura K., Ikawa M., Phys. Rev., **57**, 1182 (1940).
37. McMillan E. M., Phys. Rev., **58**, 178 (1940).
38. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Reports CN-2159, Oct. 19, 1944; CN-2289, Dec. 8, 1944.

39. Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Paper 1.7 of The Transuranium Elements Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **70**, 3534 (1948).
40. Cunningham B. B., Report CN-991, Oct. 9, 1943.
41. LaChapelle T. J., Paper 14.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
42. Holloway M. G., Livingston M. S., Phys. Rev., **54**, 18 (1938).
43. Dunlavey D. C., Seaborg G. T., Phys. Rev., **87**, 165 (1952).
44. Klema E. D., Report LA-232, Feb. 28, 1945; Phys. Rev., **72**, 88 (1947).
45. Report AECU-2040; Supplement 1 to this report.
46. Ghiorso A., Osborne D. W., Magnusson L. B., Paper 22.26 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report ANL-4047, Oct. 15, 1947.
47. Beling J. K., Newton J. O., Rose B., Phys. Rev., **87**, 670 (1952).
48. James R. A., Thompson S. G., Hopkins H. H., Jr., Paper 22.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
49. Hyde E. K., Studier M. H., Ghiorso A., Paper 22.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
50. Orth D. A., O'Kelley G. D., Phys. Rev., **82**, 758 (1951); Report UCRL-1160, March 2, 1951; Report UCRL-1054, Jan. 3, 1950.
51. Fields P. R., Pyle G. L., Mech J. F., Report ANL-4469, June 7, 1950.
52. Studier M. H., Report ANL-4252, Feb. 17, 1949.
53. James R. A., Ghiorso A., Orth D. A., Phys. Rev., **85**, 369 (1952).
54. Hoff R. W., Ph. D. thesis, University of California, Sept. 1953; Report UCRL-2325, Sept. 1953.
55. Osborne D. W., Thompson R. C., Van Winkle Q., Paper 19.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
56. Perlman I., O'Connor P. R., Morgan L. O., Paper 22.30 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
57. O'Kelley G. D., Ph. D. thesis, University of California, June 1951; Report UCRL-1243, May 1951.
58. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **77**, 26 (1950).
59. Hyde E. K., Bentley W. C., Hagemann F., Report ANL-4152, May 20, 1948.
60. Magnusson L. B., Thompson S. G., Seaborg G. T., Phys. Rev., **78**, 363 (1950).
61. Finkelstein H., Turkevich A., Report CC-1767, June 15, 1944.
62. Beard W. C., Jr., in Report CN-2766, Apr. 10, 1945.
63. Druce J. G. F., Chem. News, **131**, 273 (1925).
64. Loring F. H., Druce J. G. F., Chem. News, **131**, 321 (1925).
65. Loring F. H., Druce J. G. F., Chem. News, **131**, 337 (1925).
66. Loring F. H., Chem. News, **131**, 338 (1925).
67. Koblíček O., Apparent Discovery of Element 93 in Nature, Chem. Obzor, **9**, 129 (1934).
68. Noddack I., Angew. Chem., **47**, 653 (1934).
69. Koblíček O., Chem. Obzor, **9**, 146 (1934).
70. Hulubei H., Cauchois Y., Compt. rend., **207**, 333 (1938).
71. Hulubei H., Cauchois Y., Compt. rend., **209**, 476 (1939).
72. Wahl W., Science, **93**, 16 (1941).
73. Seaborg G. T., Perlman M. L., Paper 1.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **70**, 1571 (1948) (report written Apr. 13, 1942).
74. Garner C. S., Bonner N. A., Seaborg G. T., Paper 1.10 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **70**, 3453 (1948) (report written Aug. 1942).
75. Levine C. A., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3278 (1951).
76. Peppard D. F., Studier M. H., Gergel M. V., Mason G. W., Sullivan J. C., Mech J. F., Abstracts of Papers 118th Meeting American Chemical Society, Chicago, Ill., 7Q (Sept. 3 to 8, 1950); Report ANL-WMM-657, June 5, 1950; J. Am. Chem. Soc., **73**, 2529 (1951).
77. Peppard D. F., Mason G. W., Gray P. R., Mech J. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6081 (1952).
78. Quill L. L., Chem. Rev., **23**, 87 (1938).

Глава 12

ХИМИЯ НЕПТУНИЯ

Б. КЕННИНГЕМ и Дж. ХИНДМЕН

ВВЕДЕНИЕ

Нептуний, установленный первым среди трансурановых элементов, был открыт Мак-Милланом и Абельсоном [1], которые изучали его химию на индикаторных концентрациях и показали, что этот элемент в водных растворах обладает по меньшей мере двумя степенями окисления. Высшую степень окисления нептуния отличали от низшей по отсутствию захвата фторидами редких земель. Нептуний в высшей для него степени окисления по своим химическим свойствам подобен урану в ураниле.

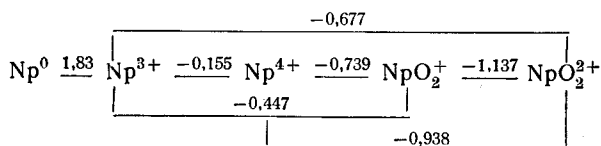
Вслед за классической работой Мак-Миллана и Абельсона изучение химических свойств нептуния в индикаторных концентрациях было продолжено рядом исследователей [2—17]. Во многих случаях результаты этих работ были истолкованы неправильно в значительной мере потому, что нептуний (V) не признавали в то время за устойчивую степень окисления в водных растворах. Несмотря на это, индикаторными исследованиями был внесен важный вклад в химию нептуния [2, 7, 11]. Примерно к тому времени, когда стали доступными макроколичества нептуния, результаты изучения соосаждения, проведенного на индикаторных количествах, были истолкованы правильно в соответствии с представлением о существовании нептуния в четырех-, пяти- и шестивалентном состояниях [17]. Эти состояния, так же как и трехвалентное состояние, были впоследствии с определенностью установлены на макроколичествах (миллиграммовых) нептуния [18—20]. До этого четырехвалентный нептуний наблюдали в форме твердой двуокиси [21—23] и шестивалентный — в виде натрийнептуниацетата [21, 24, 25]. Первое выделение нептуния в виде чистого соединения [21] было осуществлено на 50 мкг долгоживущего изотопа ${}_{93}\text{Np}^{237}$, открытого в 1942 г. Сиборгом и Валем [26].

А. ХИМИЯ НЕПТУНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

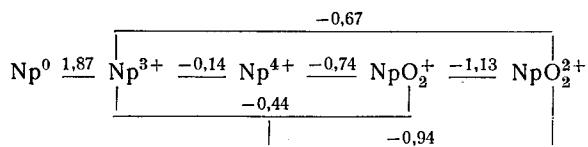
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Окислительные потенциалы различных нептуниевых пар были измерены в солянокислых [19, 27, 28] и хлорнокислых растворах [29]. Формальные потенциалы пар приведены на нижеследующих схемах:

Окислительные потенциалы нептуния в 1 М растворе хлорной кислоты



Окислительные потенциалы нептуния в 1 M растворе соляной кислоты



Потенциал пары Nr (металл) — Nr (III) был вычислен по термическим данным (стр. 377). Между потенциалами в 1 M солянокислых и хлорнокислых растворах, как и следовало ожидать, существует некоторое различие, которое обусловливается комплексообразующим действием ионов хлора. Сравнительно небольшая величина этого различия указывает на то, что образующиеся хлоридные комплексы непрочны. Потенциалы в других растворах приведены в табл. 93.

Таблица 93

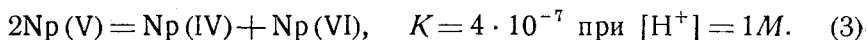
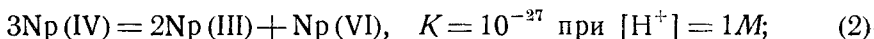
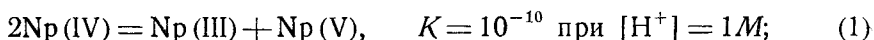
**Окислительные потенциалы нептуниевых пар
в сернокислых и азотнокислых растворах**

Пара	Раствор	Потенциал, в	Литература
$\text{Nr (III)} = \text{Nr (IV)} + e^-$	0,13 M H_2SO_4	~ 0,1	20
$\text{Nr (IV)} = \text{Nr (V)} + e^-$	1,0 M H_2SO_4	- 0,99	28
$\text{Nr (V)} = \text{Nr (VI)} + e^-$	1,02 M HNO_3	- 1,138	28
	1,0 M H_2SO_4	- 1,084	28

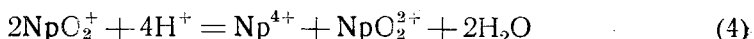
Пара Nr(III) — Nr(IV) легко обратима на инертном электроде в солянокислых [27] и хлорнокислых [29] растворах, а также на ртутном капельном электроде в хлоридных, но не в перхлоратных растворах [30]. Потенциал пары Nr(IV) — Nr(V) был измерен косвенно [19, 28, 29] путем приведения ее в равновесие с парой Fe(II)—Fe(III), хотя, по-видимому, его можно измерить и без применения такого «посредника» [29]. Подобно потенциалу Nr(III)—Nr(IV) потенциал Nr(V)—Nr(VI) также легко поддается прямому измерению [28, 29]. Это подтверждает правильность формул, приписанных ионам в приведенных выше потенциальных схемах. Правильность формул, принятых для ионов, подтверждается также следующими данными: 1) при умеренных значениях кислотности [30] потенциал Nr(III)—Nr(IV), как показано, не зависит от концентрации водородных ионов; 2) при кислотности от 0,25 до 1,0 M для потенциала пары Nr(IV)—Nr(V) обнаруживается зависимость четвертого порядка от концентрации водородных ионов [31]; 3) в растворах NaNO_3 — HNO_3 с переменной кислотностью, но постоянной (1 M) общей концентрацией нитратных ионов потенциал пары Nr(V)—Nr(VI) по существу не зависит от концентрации кислоты [28]. Имеющиеся сведения относительно природы урановых и плутониевых ионов в растворах также дают основание предполагать, что указанный выше состав ионов нептуния правилен [см. гл. 8 и 9 этого тома, а также гл. 17 из 5 тома (часть II) раздела VIII серии американских работ по ядерной энергии (готовящегося в США к печати)].

Значения потенциалов нептуниевых пар в щелочных растворах на основании имеющихся данных точно предсказать нельзя.

В кислых растворах, не содержащих комплексообразующих ионов, Np(IV) проявляет небольшое стремление к диспропорционированию. Вычисление по выше приведенным потенциалам дает нижеследующие значения констант равновесия реакций диспропорционирования:



В 1 M HClO₄ или HCl диспропорционирование Np(V) на Np(IV) и Np(VI) незначительно. Однако при высокой кислотности Np(V) заметно диспропорционирует [32], так как реакция



сильно зависит от концентрации кислоты.

Значения констант диспропорционирования [32] при различной кислотности приведены в табл. 94.

В сернокислых растворах диспропорционирование усиливается из-за комплексообразования ионов Np⁴⁺ с сульфатными ионами и в 1 M H₂SO₄ при температуре 25° $K = 2,4 \cdot 10^{-2}$. В 1,86 M H₂SO₄ константа диспропорционирования [28, 33] приблизительно равна 0,16.

ТЕПЛОТЫ И СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕПТУНИЕВЫХ ИОНОВ

Парциальные молярные теплоты и свободные энергии образования гидратированных ионов нептуния в 1,0 M HCl и в 0,5 M HClO₄ были вычислены [34] по теплоте растворения металлического нептуния в 1,55 M HCl, измеренной Вестрамом и Эрингом [35], а также по экспериментальным значениям потенциалов соответствующих пар, причем значения ΔS оценивались на основании известных термодинамических свойств сходных ионов.

Таблица 94

Зависимость константы диспропорционирования Np(V) от концентрации хлорной кислоты

Концентрация кислоты, моли/л	$K = \frac{[\text{Np(IV)}][\text{Np(VI)}]}{[\text{Np(V)}]^2}$
1,0	$4 \cdot 10^{-7}$
5,34	0,127
7,11	5,78
8,45	169
8,67	200

Таблица 95

Парциальные молярные теплоты и свободные энергии образования нептуниевых ионов в 1,0 M HClO₄ при 298° K

Реакции	$\Delta \bar{H},$ ккал·моль ⁻¹	$\Delta \bar{F},$ ккал·моль ⁻¹
$\text{Np}^0 + 3\text{H}^+ = \text{Np}_{aq}^{3+} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\text{газ}}$	— 126,9	— 126,3
$\text{Np}^0 + 4\text{H}^+ = \text{Np}_{aq}^{4+} + 2\text{H}_{2\text{газ}}$	— 132,6	— 122,7
$\text{Np}^0 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + \text{H}^+ = \text{NpO}_2^+_{aq} + \frac{5}{2}\text{H}_{2\text{газ}}$. .	— 97,0	— 105,7
$\text{Np}^0 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} + 2\text{H}^+ = \text{NpO}_2^{2+}_{aq} + 3\text{H}_{2\text{газ}}$. .	— 68,9	— 79,5

Более поздние вычисления [29] парциальных мольных теплот и свободных энергий образования нептуниевых ионов в 1 М хлорной кислоте основаны на непосредственных измерениях изменений свободной энергии и теплосодержания нептуниевых пар совместно с измерением теплоты растворения металлического нептуния. При этом значения энтропии оценивались в 12 э.е. для Np^0 и -37 э.е. для гидратированного Np^{3+} (табл. 95).

ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ НЕПТУНИЙ

В 1,5 М HCl нептуний легко восстанавливается до трехвалентного состояния на ртутном катоде в атмосфере азота, предохраняющей от окисления [27]. Количественного восстановления можно также достигнуть

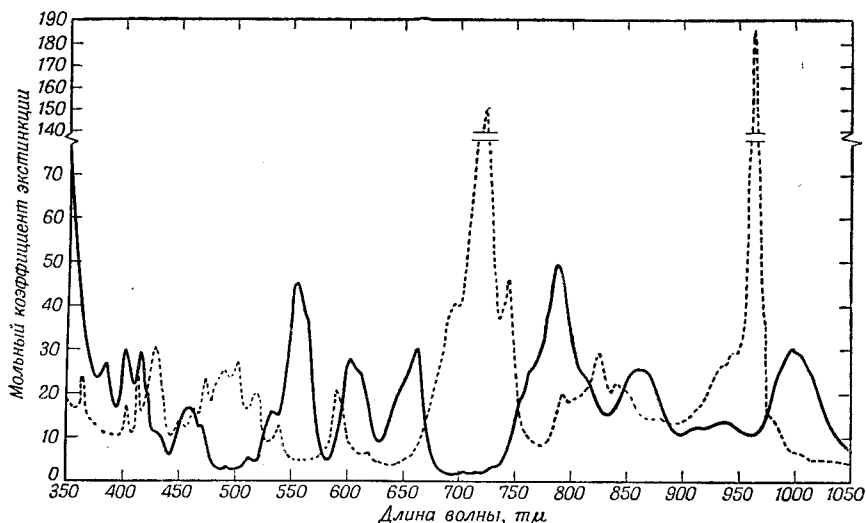


Рис. 50. Спектры поглощения ионов Np(III) и Np(IV) в 1 М HClO_4 .

— Np(III) ; — — Np(IV) .

при действии водорода в присутствии платиновой черни как катализатора [32].

Спектр поглощения нептуния (III) в 1,0 М HClO_4 приведен на рис. 50 и 51 [32]. Четыре главные полосы поглощения в видимой части и две в ультрафиолетовой части спектра, как было показано, следуют закону Беера [32]. Повышение концентрации хлорной кислоты от 1 до 10 М заметно не влияет на спектр поглощения. Относительная резкость главных полос поглощения в видимой части указывает на отсутствие возмущений со стороны окружающего электрического поля. Низкие значения мольных коэффициентов экстинкции свидетельствуют о том, что соответствующие электронные переходы относятся к «запрещенному» классу. Поэтому эти переходы приписаны электронам подгруппы 5 f (см. гл. 8, 9 и 18).

Разбавленные (0,005 М) растворы Np(III) в 1,0 М HCl имеют бледнопурпурную окраску и напоминают разбавленные водные растворы U(III) и Pu(III) в 1 М кислоте [36].

Соединения нептуния(III) нелегко получить из водных растворов из-за быстрого окисления кислородом воздуха особенно в присутствии фторидов, оксалатов или щелочей.

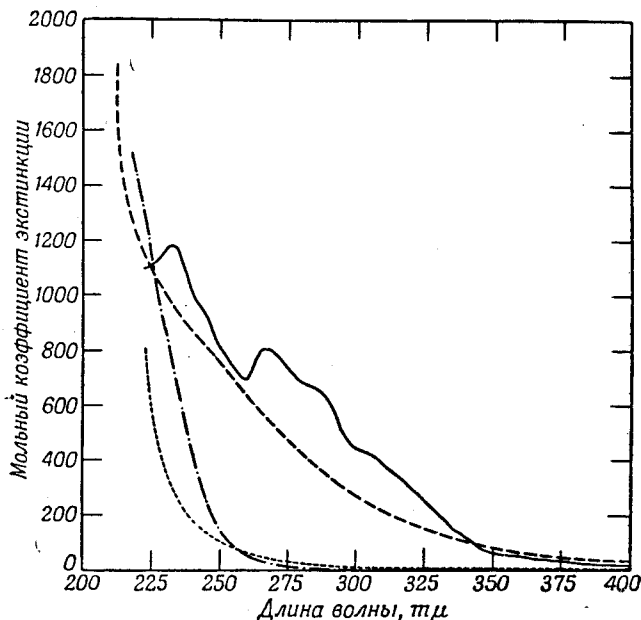


Рис. 51. Ультрафиолетовый спектр поглощения ионов нептуния в 1,0 М HClO_4 .

— Np(III); - - - Np(IV);
 Np(V), — — — Np(VI).

ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЙ НЕПТУНИЙ

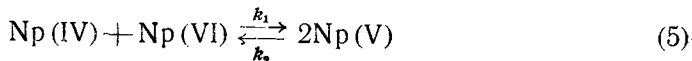
Растворы нептуния(IV) можно получить следующими методами: 1) контролируемым окислением Np(III) кислородом воздуха в 1,0 М растворе HCl [27]; 2) восстановлением Np(V) или Np(VI) в 0,6 М H_2SO_4 щавелевой кислотой [37] при 75° в присутствии Mn^{2+} и SiF_6^{2-} ; 3) восстановлением нептуния более высокой валентности в горячем 5 М растворе HCl иодидом калия и гидразином [38, 39] или 4) восстановлением в 1 М H_2SO_4 гидроксиламином или сернистым ангидридом [39] и 5) восстановлением нептуния(V) или (VI) в 1 М HCl посредством Sn(II) с использованием Fe^{2+} в качестве катализатора [28]. Если Np(IV) получают посредством методов 1, 3 или 4, его можно очистить переосаждением в виде гидроокиси.

Спектр поглощения Np(IV) [32, 36], приведенный на рис. 50, получен в 1 М HClO_4 и, как предполагают, соответствует гидратированному иону четырехвалентного нептуния [32]. Спектральные исследования показывают, что при концентрации хлорной кислоты до 10 М не происходит заметного комплексобразования Np^{4+} с перхлоратными ионами. Когда ионы Np^{4+} подвергаются гидролизу, происходят различные изменения спектров [32].

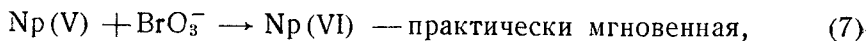
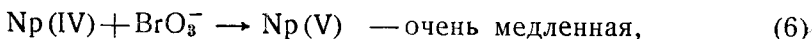
В 1 М HCl или HClO_4 нептуний (IV) медленно окисляется атмосферным кислородом, но в течение нескольких часов окисление бывает незаметно [36]. Растворы Np(IV) в 1 М H_2SO_4 не обнаруживают никаких

признаков окисления кислородом воздуха даже после их выдерживания в течение нескольких недель при комнатной температуре [36].

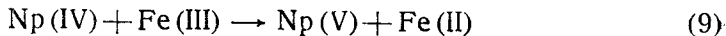
Нептуний(IV) в 1 М HNO_3 неустойчив и окисляется нитратными ионами, но при комнатной температуре окисление происходит медленно. Для окисления Np(IV) в растворе 1 М HNO_3 — 1 М HCl при 80° требуется несколько часов. Окисление азотной кислотой при повышенной температуре приводит к образованию смеси (Хиндмен) Np(V) и Np(VI) [18]. Нептуний (IV) легко окисляется до Np(V) или Np(VI) сильными окислителями типа Ce(IV) или Ag(II) . Если к раствору Np(IV) добавить Ce(IV) из расчета эквивалент на эквивалент, образуется некоторое количество Np(VI) , но он медленно восстанавливается [18] нептунием (IV) до нептуния (V). Константа скорости реакции



в 1 М H_2SO_4 при 25° равна $2,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ для прямого направления и $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ для обратного [27, 33]. Скорость окисления Np(IV) до Np(VI) броматом заметно увеличивается в присутствии ионов фтора. Окисление броматом изучено несколько более подробно [27, 33, 40] и приняты следующие стадии:



Взаимодействие между Np(IV) и Fe(III) изучалось в хлорнокислых растворах [41]. Скорость реакции



определяется уравнением

$$\frac{d[\text{Np(IV)}]}{dt} = -k[\text{Np(IV)}][\text{Fe(III)}][\text{H}^+]^{-3}, \quad (10)$$

в котором $k = 3,4 \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 25° для 1 М HClO_4 . Теплота активации [41] для этой реакции равна приблизительно $35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Скорость обратной реакции прямо пропорциональна концентрации водородных ионов, и постоянная скорости для 1 М HClO_4 равна $4,7 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 25° . Было высказано предположение, что механизм реакции включает образование гидролизованного комплекса Np(IV) и Fe(III) [41].

Если в присутствии нитратных ионов происходит образование нитратных комплексов Np(IV) , константа скорости прямой реакции (уравнение 9), как и следовало ожидать, уменьшается.

Можно полагать, что нептуний (IV), подобно четырехвалентному плутонию, полимеризуется в растворах с высоким pH, однако экспериментального исследования полимеризации Np(IV) не производилось.

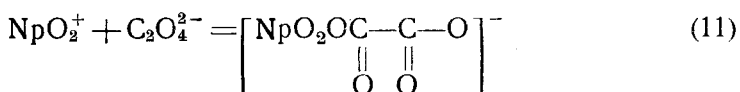
Комплексные ионы нептуния(IV) подробно не исследовались, но, без сомнения, можно сказать, что он образует устойчивые комплексы с ионами фтора, сульфатными, фосфатными, оксалатными и ацетатными ионами (см. гл. 9).

Можно ожидать, что комплексные ионы Np(IV) окажутся несколько менее устойчивыми по сравнению с соответствующими ионами Pu(IV) , так как ионный радиус Np^{4+} больше, чем Pu^{4+} .

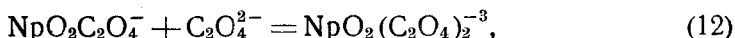
ПЯТИВАЛЕНТНЫЙ НЕПТУНИЙ

Заметная устойчивость пятивалентного состояния нептуния выделяет его среди других трансурановых элементов, и химия его представляет исключительный интерес. То, что потенциал пары $\text{Np(V)}-\text{Np(VI)}$ не зависит от концентрации водородных ионов, а для пары $\text{Np(IV)}-\text{Np(V)}$ зависит от нее, свидетельствует о наличии в составе гидратированных ионов Np(V) присоединенных кислородных или гидроксильных групп [28, 32]. Наличие в спектре поглощения растворов вибрационных полос [32] указывает, что формула NpO_2^+ вероятно, правильна.

Убедительных данных относительно образования комплексных ионов Np(V) с хлорными, нитратными или сульфатными ионами не получено. Количественные данные имеются в настоящее время только для оксалатных комплексов Np(V) , существование которых наблюдалось в растворе перхлората натрия [42] при pH от 1 до 5. Спектральные данные истолковывались на основе реакций



и



для которых $k_1 = 1,96 \cdot 10^3$ и $k_2 = 5,85 \cdot 10^3$ при 25° . Для первой реакции $\Delta \bar{F} = -4,5 \pm 0,1$ ккал, $\Delta \bar{H} = 0,0 \pm 0,3$ ккал и $\Delta S = 15 \pm 1$ э. е. [42]. Видимый спектр поглощения Np(V) в 1 М HClO_4 представлен на рис. 52,

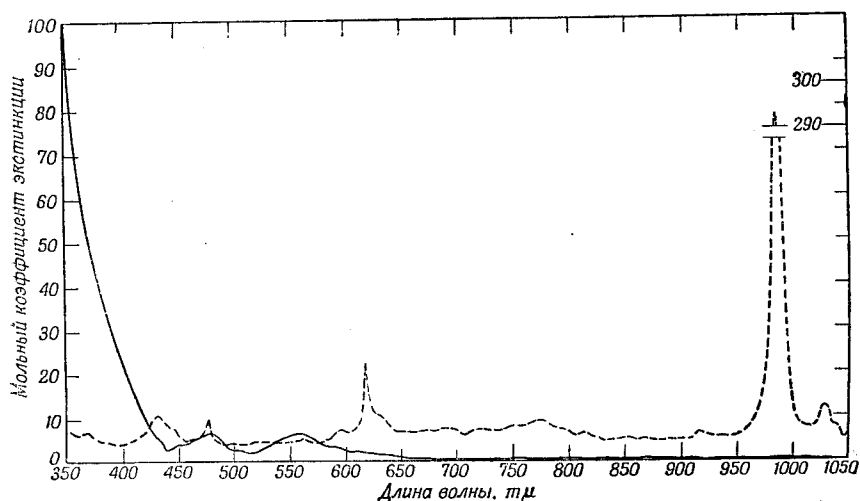


Рис. 52. Спектры поглощения ионов Np(V) и Np(VI) в 1,0 М HClO_4 .

— Np(VI) ; — — Np(V) .

ультрафиолетовый спектр [32] — на рис. 51. Спектральные характеристики [36] одинаковы в 1 М растворах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 или HClO_4 . Разбавленные растворы Np(V) кажутся зеленовато-голубыми.

Растворы нептуния (V) можно получить следующими методами: 1) нагреванием [36] растворов Np(IV) в 1 М HNO_3 (при этом образуется некоторое количество шестивалентного нептуния); 2) окислением [18]

нептуния (IV) стехиометрическим количеством Ce(IV) ; 3) восстановлением [18] нептуния (VI) стехиометрическим количеством Sn(II) ; 4) окислением до нептуния (VI) окислителем типа бромата калия с последующим восстановлением до Np(V) хлоридом гидроксиламмония [36]. Методы 2 и 3 не дают непосредственно чистого Np(V) , но оставшиеся количества Np(IV) и Np(VI) медленно реагируют с образованием Np(V) . При использовании метода 4 от избытка восстановителя можно избавиться осаждением Np(V) в виде гидроокиси.

Ce(IV) , Ag(II) или BrO_3^- быстро окисляют Np(V) до Np(VI) [18, 36]. Восстановление же Np(V) двухвалентным оловом или сернистым ангидридом при комнатной температуре протекает медленно [43].

ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ НЕПТУНИЙ

На основе изучения соосаждения индикаторных концентраций окисленного нептуния с натрийуранилтриацетатом Штарке [44] пришел к выводу, что окисленный нептуний в кислом растворе существует в виде иона NpO_2^{2+} , подобного UO_2^{2+} . Было установлено, что твердые соли $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ изоморфны [25]. Ион NpO_2^{2+} , несомненно, существует в твердых соединениях, а его гидрат является преобладающей формой ионов Np(VI) в кислых водных растворах. Ионы UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} в высшей степени сходны по своим кристаллографическим свойствам, и это сходство является доказательством постепенного заполнения подгруппы 5f в ряду U(VI) , Np(VI) и Pu(VI) (см. гл. 9 и 18).

Растворы Np(VI) можно легко получить окислением нептуния более низкой валентности при помощи Ag^{2+} , Ce(IV) или BrO_3^- в присутствии Ce(IV) или F^- [18, 27, 36, 38]. Как правило, растворы Np(VI) устойчивы, однако в горячей 1 М HCl восстановление Np(VI) ионами хлора протекает с заметной скоростью [18, 36, 43].

Спектр поглощения нептуния (VI) в 1 М HClO_4 в видимой части показан на рис. 52, а ультрафиолетовый спектр [32] — на рис. 51. В спектре водных растворов Np(VI) отмечены вибрационные полосы [32]. Наличие этих полос служит основанием для того, чтобы иону шестивалентного нептуния приписать формулу NpO_2^{2+} . Разбавленные растворы Np(VI) в 1 М HClO_4 окрашены в бледнорозовый цвет [43], растворы в 1 М H_2SO_4 имеют темную желто-зеленую окраску.

Комплексные ионы Np(VI) не были изучены, однако несомненно они напоминают ионы Pu(VI) (см. гл. 9).

РАЗДЕЛЕНИЕ НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ

Лабораторные методы отделения нептуния от плутония обычно основываются на экстракции или осаждении из растворов, в которых оба элемента находятся в различных степенях окисления.

Простой метод отделения плутония от нептуния основан на окислении нептуния посредством 0,1 М KBrO_3 в 1—2 М H_2SO_4 . Для прохождения реакции раствор оставляют при комнатной температуре на 30 мин., после чего осаждают фторид лантана добавлением лантана(III) и плавиковой кислоты до достижения концентрации от 1 до 2 М по HF . Большая часть плутония остается неокисленной и отделяется с фторидом лантана [2].

Удовлетворительный метод разделения урана, нептуния и плутония основан на различной способности трех-, четырех- и шестивалентных ионов этих элементов образовывать клешневидные соединения с тиюфенкарбонилтрифторацетоном (ТТА). Клешневидные соединения экстрагируются бензолом [38, 39].

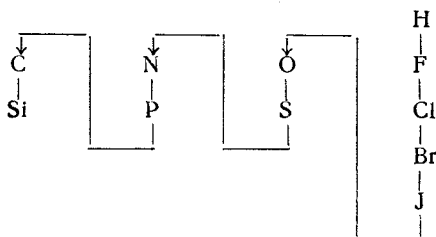
Б. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НЕПТУНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В нижеследующих разделах приводятся сведения о получении и свойствах соединений нептуния. Для многих соединений сообщаются неточные или отрывочные данные, полученные как случайные наблюдения при исследованиях военного времени, по преимуществу имевших другие цели. Так, например, многие значения «растворимости» сообщаются для соединений неизвестного состава и при условиях, в которых равновесие, повидимому, не было достигнуто. Эти значения в большинстве случаев представляют концентрации нептуния, оставшегося неосажденным в растворе данного состава по истечении определенного промежутка времени после смешения реагентов. Данные подобного рода имеют практическую ценность для проведения химических операций с нептунием в водных растворах.

Номенклатура. Наименования соединений приводятся в соответствии с номенклатурой * неорганических соединений, изложенной в докладе Комитета по реформе неорганической химической номенклатуры Международного химического объединения [46].

Порядок расположения соединений. Все соединения нептуния с одним каким-либо элементом сгруппированы вместе. Группы соединений расположены в том же порядке, в котором на нижеследующей схеме указаны входящие в их состав элементы:



При этом расположении в одну группу включены не только простые бинарные соединения нептуния и данного элемента, но и более сложные соли, в состав которых входят и другие элементы.

Данные не повторяются. Соединения, содержащие более одного элемента, помимо нептуния, помещены вместе с соединениями нептуния с тем из этих элементов, который указан первым на вышеприведенной схеме. Исключения из этого общего правила сделаны для соединений нептуния с кислородом, водородом или обоими указанными элементами. В группу соединений нептуния с водородом включены только гидриды, а в группу соединений с кислородом включены только окислы, перекиси, гидроокиси и производные поликислот нептуния (VI).

Расположение данных. Сведения о каждом соединении расположены в следующем порядке.

* См. предисловие. — *Прим. ред.*

1. **Идентификация.** Приводятся данные, которые были использованы для установления соединения. Во многих случаях этих сведений недостаточно, чтобы без сомнений установить состав соединения, и тогда после названия и формулы ставится знак вопроса.

2. **Физические свойства.** В этом разделе приводятся данные о цвете, точке плавления, кристаллической структуре, плотности и т. п. Кристаллическая структура, параметры решетки и плотности соединений нептуния указаны в табл. 96.

Таблица 96

Кристаллическая структура некоторых нептуниевых соединений^a

Соединение	Кристаллическая структура	Параметры решетки, кХ			Плотность, г/см. ³	Литература
		a_1	a_2	a_3		
α -Np	Ромбическая	4,714±0,001	4,877±0,002	6,650±0,003	20,45	51
β -Np	Тетрагональная	4,887±0,002		3,381±0,002	19,36 (313° C)	51
NpF ₃	Гексагональная	4,108±0,001		7,273±0,004	9,12	52, 53
NpF ₄ ⁶	Моноклинная	12,67 ±0,06	10,62 ±0,05	8,31 ±0,05	6,8	52, 53
NpF ₆	Ромбическая <i>Rnma</i>	9,91 ±0,02	8,97 ±0,02	5,21 ±0,02	5,00	52
NpO ₂ F ₂	Гексагональная	4,170±0,005		15,77 ±0,03	6,40	53
KNp ₂ F ₉	Ромбическая <i>Rnam</i>	8,63 ±0 05	7,01 ±0,05	11,43 ±0,07	6,54	57
NpCl ₃	Гексагональная <i>C6₃/m (C_{6h}²)</i>	7,405±0,010		4,273±0,005	5,58	58, 59
NpCl ₄	Тетрагональная <i>I4/amd (D_{4h}¹⁹)</i>	8,25 ±0,01		7,46 ±0,01	4,92	53, 58
α -NpBr ₃	Гексагональная <i>C6₃/m (C_{6h}²)</i>	7,917±0,005		4,382±0,005	6,62	58, 59
β -NpBr ₃	Ромбическая <i>Csmt (D_{2h}¹⁷)</i>	12,65 ±0,005	4,11 ±0,03	9,15 ±0,04	6,62	59, 61
NpJ ₃	Ромбическая <i>Csmt (D_{2h}¹⁷)</i>	14,00 ±0,06	4,29 ±0,03	9,93 ±0,05	6,82	58, 59
NpO	Кубическая гране- центрированная	5,00 ±0,01			13,35	23, 53
NpO ₂	Типа флюорита	5,425±0,001			11,11	23, 53, 62
Np ₂ S ₃	Ромбическая	10,3 ±0,1	10,6 ±0,1	3,85±0,05	8,9	64, 65
NpOS	Тетрагональная <i>P4/nmm (D_{4h}⁷)</i>	3,817±0,002		6,641±0,010	9,71	64, 65
NpN	Кубическая	4,887±0,02			14,19	53
NaNpO ₂ · (CH ₃ COO) ₃	Кубическая <i>P2₁3 (T⁴)</i>	10,659±0,002			2,556	25, 53
NpSi ₂	Тетрагональная <i>I4/amd</i>	3,96 ±0,01		13,67 ±0,03	9,03	68

^a По Захариазену.

⁶ Угол равен 126°10' ± 30'.

3. **Термодинамические данные.** Указываются только теплоты образования при 298° К. Значения энтропии и функции $\frac{\Delta_f^\circ - \Delta H_{298}}{T}$ для нептуния можно оценить по значениям этих функций для соответствующих соединений урана и плутония, которые опубликованы Брюэром, Бромлеем, Джиллесом и Лофгреном [47, 48].

Абсолютные значения теплот образования соединений нептуния в конечном счете основаны на серии измерений теплоты взаимодействия металлического нептуния с 1,5 М НСl, проведенных Вестрамом и Эрингом [35]. Любая переоценка этой величины сделает необходимой переоценку всех теплот образования соединений нептуния.

Необходимо отметить, что Брюэр и другие принимали за стандартное состояние брома, йода и двухатомной серы газообразное состояние этих элементов. Это же принято и в настоящей главе.

4. *Метод получения.* Указываются один или несколько методов получения соединения.

5. *Реакции.* Кратко описываются наиболее важные или типичные реакции для данного соединения.

6. *Растворимость.* В большинстве случаев данные по растворимости не отвечают состоянию равновесия. Они представляют концентрации нептуния, остающегося в маточном растворе по истечении определенного промежутка времени после смешения реагентов.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НЕПТУНИЙ

Идентификация основана на внешнем виде, а также на химических и физических свойствах [50].

Цвет серебристый [50].

Точка плавления $640 \pm 1^\circ$ [49].

Кристаллическая структура. Металл полиморфен. Ромбическая (α) форма устойчива от комнатной температуры до $278 \pm 5^\circ$, тетрагональная (β) форма — от 278° до температуры около 550° , при которой, согласно имеющимся надежным данным, она превращается в объемноцентрированную (γ) форму [51].

Метод получения. Восстановление трифторида [50] или тетрафторида (Уолмэн и Гепплер) нептуния парами металлического бария при 1200° в системе двух тиглей из окиси бериллия [50].

Реакции. Явного взаимодействия металла с воздухом лабораторных помещений при получасовой экспозиции и комнатной температуре не происходит [50]. Очищенный водород реагирует с металлическим нептунием при 50° , причем образуется черный чешуйчатый гидрид [50] состава $\text{NpH}_{3,6-3,8}$.

Растворимость. Быстро растворяется в 1 М НСl.

НЕПТУНИЙ И ВОДОРОД

Гидрид нептуния ($\text{NpH}_{3,6-3,8}$). *Идентификация* проведена путем измерения количества водорода, поглощенного металлом известного веса [50].

Цвет и внешний вид: черный, чешуйчатый [50].

Метод получения. Гидрид получают обработкой металла чистым водородом при атмосферном давлении. При комнатной температуре взаимодействия не происходит, но при 50° водород быстро поглощается металлом. Количество поглощенного водорода отвечает [50] формуле $\text{NpH}_{3,7 \pm 0,1}$.

НЕПТУНИЙ И ФТОР

Трифторид нептуния (NpF_3). *Идентификация* проведена рентгенографическим методом [52, 53].

Цвет черный [50]; пурпурный [50].

Кристаллическая структура гексагональная [52, 53].

Теплота образования -360 ± 2 ккал · моль⁻¹ [34].

Метод получения: по реакции [50]



Трифторид был получен высушиванием в печи промытой гидроокиси нептуния (IV) в количестве 50 мг при 70° и обработкой полученного продукта смесью водорода (0,5 атм) и фтористого водорода (0,5 атм) в цельноплатиновом аппарате при 500° в течение 1,5 час. Трифторид нептуния устойчив при 500° в смеси водорода (0,1 атм) с фтористым водородом (0,9 атм).

Реакции. Трифторид нептуния восстанавливается до металла парами бария [50] при 1200°. При действии эквимольной смеси фтористого водорода и кислорода при 500° трифторид нептуния превращается в тетрафторид [50]. Заметных количеств пентафторида нептуния в этих условиях не образуется (Флорин).

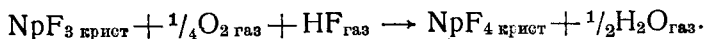
Тетрафторид нептуния (NpF₄). Идентификация проведена рентгенографическим методом [52, 53].

Цвет светлозеленый [50].

Кристаллическая структура моноклинная [53].

Теплота образования -428 ± 3 ккал · моль⁻¹ [34].

Метод получения: по реакции [50]



Трифторид обрабатывают эквимольной газообразной смесью кислорода и фтористого водорода при 500° в течение 1 часа. Полученный продукт идентифицирован рентгенографическим методом.

Растворимость. Тетрафторид не растворяется в концентрированной азотной кислоте при 70° (Фрид, Флорин и Девидсон).

Моногидрат тетрафторида нептуния (NpF₄ · H₂O). Идентификация проведена рентгеновским методом [54].

Кристаллическая структура неупорядоченная.

Пентафторид нептуния (NpF₅). Соединение не получено, но теплота образования $\alpha\text{-NpF}_5$ оценена в -467 ккал · моль⁻¹ [34]. Термодинамические вычисления [34] показывают, что твердый и жидкий NpF₅ должны быть вполне устойчивыми и что в равновесии с газообразным пентафторидом при давлении в 1 атм и температуре 1000° К парциальное давление F₂ должно составлять лишь $1 \cdot 10^{-11}$ атм и давление NpF₆ 10^{-3} атм.

Гексафторид нептуния (NpF₆). Идентификация проведена рентгеновским методом [52].

Цвет белый (?) [55]; коричневый (?) [55].

Точка плавления 53° [55].

Кристаллическая структура ромбическая [52].

Теплота образования -463 ± 3 ккал · моль⁻¹ для газообразного NpF₆ [34].

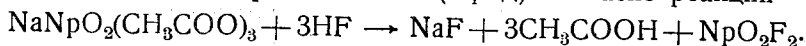
Метод получения. Тонкоразмельченный трифторид нептуния [55] нагревали на раскаленной электрическим током никелевой нити до светлого каления в газообразном фторе 98%-ной чистоты, в котором основную примесь составлял кислород. Гексафторид нептуния при этом конденсировался выше нити на охлаждаемой жидким кислородом поверхности прибора из стекла пирекс. Соединение было перегнано в токе фтора в капилляр из стекла пирекс, который охлаждался смесью ацетона с твердой углекислотой. Перед получением гексафторида прибор прогревали в глубоком вакууме, затем нагревали в присутствии фтора и снова

в глубоком вакууме, что обеспечивало полное отсутствие влаги. Гексафторид показал достаточную устойчивость, поскольку продукт в капилляре по истечении четырех суток после его получения еще оставался в основном гексафторидом нептуния. Термодинамические вычисления показывают [34], что твердый NpF_6 устойчив при комнатной температуре и не диссоциирует на NpF_5 (жидк.) и F_2 (газ). Вычислено, что при 500° в равновесии с газообразным NpF_6 (давление 1 атм) и твердым NpF_5 парциальное давление F_2 (газ) составляет около $1 \cdot 10^{-3}$ атм, тогда как при 1000° и давлении 1 атм NpF_5 (газ) плюс 1 атм NpF_6 (газ) парциальное давление F_2 (газ) равно $5 \cdot 10^{-6}$ атм.

Фторид нептунила (NpO_2F_2). Идентификация проведена рентгенографическим методом [53].

Цвет розовый (Фрид).

Метод получения. Действие безводного фтористого водорода на натрийнептунилотриацетат при $300\text{--}325^\circ$ (Фрид) согласно реакции



Аммонийнептуний-(IV)-пентафторид (?) [NH_4NpF_5 (?)]. Идентификация проведена рентгенографическим методом [56].

Цвет яркозеленый [39].

Метод получения — добавление плавиковой кислоты к Np(IV) в 0,01 М растворе фторида аммония [39].

Растворимость. Приблизительно 13 мг нептуния на литр в 0,01 М NH_4F — 1 М HF .

Калийдинептуний-(IV)-фторид (?) [KNpF_4 (?)]. Идентификация проведена рентгенографически [57].

Кристаллическая структура ромбическая [57].

Цвет зеленый [39].

Метод получения. К раствору Np(IV) в 1 М HCl , насыщенному сернистым газом, добавляют фторид калия до 1 М и плавиковую кислоту до 4 М концентрации [39].

Растворимость. В указанных условиях концентрация оставшегося неосажденным нептуния в маточном растворе равна 11 мг/л. В различных опытах концентрация нептуния в маточном растворе состава 0,5 М H_2SO_4 — 2 М HF — 0,05 М KF через 16 час. после смешения реагентов оказалась равной 1,7 мг/л. Растворимость двойной соли в растворе состава 1,0 М H_2SO_4 — 1 М HF — 1 М KF , как сообщают, равна 50 мг нептуния на 1 л [39].

НЕПТУНИЙ И ХЛОР

Трихлорид нептуния (NpCl_3). Идентификация проведена рентгенографическим методом [58, 59].

Цвет белый; радужный [50].

Точка плавления приблизительно 800° (Фрид и Кеннингем).

Кристаллическая структура гексагональная [58, 59].

Теплота образования -216 ± 2 ккал · моль $^{-1}$ [34].

Метод получения. Восстановление [50] тетрахлорида нептуния очищенным водородом при 450° .

Гидрат трихлорида нептуния (?) [$\text{NpCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (?)].

Растворимость Np(III) в 1 М HCl превышает 2 г/л [39].

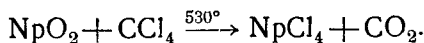
Тетрахлорид нептуния (NpCl_4). Идентификация проведена рентгенографически [53, 58].

Цвет. Соли в количестве нескольких микрограммов кажется желтой [50]. Более толстые слои в отраженном свете имеют красновато-коричневую окраску.

Кристаллическая структура тетрагональная, типа UCl_4 [53, 58].

Теплота образования -237 ± 1 ккал · моль⁻¹ [34].

Метод получения: по реакции [50]



Из раствора нептуния (IV) в 0,8 М азотной кислоте осаждали оксалат нептуния (IV), прибавляя щавелевую кислоту до 0,1 М концентрации. Оксалат затем высушивали при 70° и обрабатывали парами четыреххлористого углерода при 530°. Тетрахлорид нептуния получался в виде налета на холодных частях прибора.

Реакции. Тетрахлорид нептуния восстанавливается до трихлорида под действием водорода [50] при 450°. Тетрахлорид не взаимодействует с газообразным хлором при давлении в 1 атм [60] и температуре 500°, что не согласуется с вычисленной [34] устойчивостью NpCl_5 .

Гидрат(?) тетрахлорида нептуния $[\text{NpCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. *Идентификация.* Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет желтый [39].

Метод получения. Коричневую «гидроокись» нептуния в количестве 10 мкг осаждали аммиаком из раствора сульфата нептуния (IV) в 1 М серной кислоте. Частично высушенный продукт подвергали действию газообразного хлористого водорода. При этом образовывался желто-зеленый раствор. Раствор выпаривали при давлении около $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. до получения желтого кристаллического продукта, который способен расплываться и обладает большой растворимостью [39].

Растворимость. Нептуний (IV) растворяли в соляной кислоте различной концентрации [39]. Для растворимости хлорида нептуния (IV) в водных растворах соляной кислоты можно указать в качестве нижнего предела следующие значения: более 24 г нептуния на литр в 0,5 М HCl, более 96 г нептуния на литр в 2,0 М HCl и более 50 г нептуния на литр в 5 М HCl.

Оксихлорид нептуния (IV) (NpOCl_2). *Идентификация* проведена рентгенографическим методом (соединение изоморфно с UOCl_2) [50].

Цвет светложелтый [50].

Метод получения. Неполный гидролиз NpCl_4 при 500° [50].

Пентахлорид нептуния (NpCl_5). Это соединение не получено. Термодинамические вычисления [34] показывают, что оно должно быть вполне устойчиво при комнатной температуре и что его давление диссоциации не должно превышать $1 \cdot 10^{-3}$ атм при 500° К.

Теплота образования -246 ккал · моль⁻¹ [34].

Гексахлорид нептуния (NpCl_6). Соединение не получено.

Теплота образования -230 ± 2 ккал · моль⁻¹ [34]. Термодинамические вычисления [34] показывают, что гексахлорид нептуния не должен быть устойчивым ни в каком состоянии.

Гидрат (?) хлорида нептуноила $[\text{NpO}_2\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Твердая фаза не выпадает [39] из 0,3 М раствора хлорида нептуния (V) в 1 М HCl.

Гидрат (?) хлорида нептунила $[\text{NpO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Твердая фаза не выпадает [39] из 0,02 М раствора хлорида нептуния (VI) в 2,5 М HCl.

Гидрат (?) перхлората нептуния (IV) $[\text{Np}(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$.

Растворимость. Растворимость перхлората нептуния (IV) в 1 М хлорной кислоте превышает 1 г нептуния на литр [39], но «гидроокись» нептуния (IV) нелегко растворяется даже в концентрированных растворах хлорной кислоты [39].

Гидрат (?) перхлората нептуноила $[\text{NpO}_2\text{ClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(?)]$. Твердая фаза не выпадает из 1 М раствора хлорной кислоты, содержащего 2 г Np(V) на литр [39].

Гидрат (?) перхлората нептунила $[\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Твердая фаза не осаждается из 0,01 М растворов перхлората Np(VI) в 1 М хлорной кислоте [39].

НЕПТУНИЙ И БРОМ

Трибромид нептуния (NpBr_3). Идентификация проведена рентгенографическим методом [58, 59].

Цвет зеленый [50].

Кристаллическая структура. Существует две модификации NpBr_3 : гексагональная (α) [58, 59] и ромбическая (β) [59, 61].

Теплота образования -195 ± 1 ккал · моль⁻¹ [34].

Метод получения. Соединение получено [50] нагреванием 90 мкг двуокиси нептуния с избытком алюминия и трибромида алюминия в микробомбе типа капилляра при 350—400° в течение 12 час. Зеленоватый плав, полученный таким путем, нагревали в вакууме до 250°, чтобы отогнать избыток трибромида алюминия, затем до 600° для удаления алюминия и, наконец, до 800°. При этой температуре возгонялся трибромид нептуния, который оседал в виде зеленоватого налета в холодной части капилляра.

Тетрабромид нептуния (NpBr_4). Идентификация проведена рентгенографически (соединение изоморфно с тетрабромидом урана) [58].

Цвет красновато-коричневый [50].

Теплота образования $-197,5 \pm 1$ ккал · моль⁻¹ [34].

Метод получения. Соединение получено [50] нагреванием двуокиси нептуния с избытком трибромида алюминия в кварцевом капилляре при 350° в течение 12 час. Продукт возгоняется при 500°, а при 800° частично разлагается [50].

НЕПТУНИЙ И ИОД

Триiodид нептуния (NpJ_3). Идентификация проведена рентгенографическим методом [58, 59].

Цвет коричневатый (?) [50] (вероятно, загрязнен иодом).

Кристаллическая структура ромбическая, типа трибромида плутония [58, 59].

Теплота образования -141 ± 1 ккал · моль⁻¹ [34].

Метод получения. Триiodид нептуния получен взаимодействием избытка триiodида алюминия с 50 мкг двуокиси нептуния в микробомбе — капилляре при 350—400° в течение 12 час. Избыток триiodида алюминия удаляли затем возгонкой в вакууме при 250°. Температуру после этого поднимали до 800° и собирали возгонянный триiodид нептуния [50].

Тетраiodид нептуния (NpJ_4). Термодинамические вычисления [34] показывают, что парциальное давление газообразного NpJ_4 в равновесии с $\text{NpJ}_{3\text{ крист}}$ и $\text{J}_{2\text{ газ}}$ при давлении 1 атм и температуре 1000° К меньше $1 \cdot 10^{-3}$ атм.

Тетраiodат нептуния $[\text{Np}(\text{JO}_3)_4]$. Идентификация проведена посредством химического анализа (Кричевский и Хиндмен).

Цвет светлорыжевато-коричневый.

Метод получения. Осаждение из 1 М HCl — 0,1 М HJO_3 .

Растворимость 0,80 мг/мл в 1 М HCl — 0,1 М HJO_3 ; 0,080 мг/мл в 1 М HCl — 0,1 М KJO_3 .

НЕПТУНИЙ И КИСЛОРОД

Одноокись нептуния (NpO). Идентификация проведена рентгенографически [23, 53].

Кристаллическая структура кубическая, гранецентрированная [23, 53].

Метод получения. Соединение получено [50] случайно при приготовлении гидрида нептуния действием водорода на металлический нептуний при 50° . В системе присутствовал кислород в количестве, достаточном для образования поверхностной пленки одноокиси нептуния.

Двуокись нептуния (NpO_2). Идентификация проведена рентгенографическим методом [23, 53, 62].

Цвет коричневый [39]; яблочно-зеленый [63].

Кристаллическая структура кубическая, гранецентрированная [23, 53, 62].

Метод получения. Прокаливание «гидроокиси» нептуния(IV) или гидрата азотнокислого нептуноила на воздухе при температуре около $700\text{--}800^\circ$. Следует ожидать, что двуокись нептуния получается прокаливанием при указанной температуре на воздухе «гидроокиси», перекиси, оксалата или нитрата нептуния в любом валентном состоянии. Кац и Грюен [63] сообщают, что прокаливание на воздухе соединений нептуния(V) и нептуния(VI) при температуре от 275 до 450° дает Np_2O_5 .

Реакции. Была сделана попытка [50] получить высший окисел нептуния путем выпаривания раствора нитрата нептунила в азотной кислоте и действия на высушенный нитрат кислородом при давлении 28 атм и температуре 400° . В результате получалась только двуокись нептуния. Двуокись затем помещали в бомбу, наполненную кислородом под давлением 28 атм при 400° , где ее выдерживали в течение 5 час. при 350° , 12 час. при 250° и 4 час. при 125° . При такой обработке двуокись, как оказалось, остается неизменной. Получены лишь сомнительные признаки незначительного взаимодействия [50]. Двуокись нептуния реагирует при 1000° со смесью газообразного сероводорода и сероуглерода (получаемой барботированием сероводорода через сероуглерод при 30°). При этом сначала образуется окисульфид нептуния(IV) и затем полуторный сульфид нептуния Np_2S_3 [50]. Двуокись нептуния реагирует при 500° с эквимольной смесью газообразного водорода и фтористого водорода при общем давлении в 1 атм , причем образуется трифторид нептуния [50].

Растворимость. Двуокись нептуния, прокаленная при высоких температурах, очень трудно растворяется как в разбавленной, так и в концентрированной азотной кислоте. Она медленно растворяется в горячей концентрированной серной кислоте и легче в $3\text{--}10\text{ М}$ H_2SO_4 , содержащей бромат калия в $0,1\text{ М}$ концентрации [39].

Закись-окись нептуния (?) [Np_3O_8 (?); $\text{NpO}_{\sim 2,64 \pm 0,3}$]. Идентификация проведена рентгенографическим методом и изучением термической диссоциации [63].

Цвет шоколадно-коричневый [63].

Кристаллическая структура ромбическая. Окисел изоморфен с U_3O_8 .

Метод получения. Окисление [63] «гидроокисей» нептуния(IV), нептуния(V) и нептуния(VI) двуокисью азота при $300\text{--}450^\circ$. Наилучшие результаты получаются при окислении гидроокиси нептуния(V) двуокисью азота при 300° .

Реакции. Окисел разлагается при нагревании [63], очевидно, с образованием непрерывного ряда твердых растворов в области состава от $\text{Np}^{2,37}$ до NpO_2 . Разложение заметно при 500° и по существу заканчивается при 600° .

Растворимость. Np_3O_8 легко растворяется в азотной кислоте [63].

Перекись нептуния(IV) ($\text{NpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). *Идентификация.* Нептуний в пяти- и шестивалентном состояниях не образует перекисей, обладающих низкой растворимостью в 0,5 М HNO_3 — 1,5 М H_2O_2 , но из подобных растворов выпадает в осадок перекись нептуния(IV) при умеренных его концентрациях.

Цвет и внешний вид: бесцветная, хлопьевидная [39]. Перекись нептуния, видимо, изоморфна с $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [63].

Метод получения. Осаждение перекисью водорода из разбавленных кислых растворов [39].

Растворимость. Концентрация нептуния, оставшегося неосажденным из раствора состава 0,8 М HNO_3 — 3,1 М H_2O_2 , оказалась равной приблизительно 100 мг/л через 1 час после начала осаждения [39].

«Гидроокись» нептуния(IV) $[\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. *Идентификация.* Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет от рыжевато-бурого до оливково-серого; в некоторых случаях во время осаждения кажется светлой рыжевато-бурой, но после промывки и уплотнения становится коричнево-зеленой [39].

Растворимость. Равна 2 мг нептуния на литр в растворе состава 0,8 М Na_2SO_4 — 0,8 М NaOH . После осаждения из 0,5 М раствора сульфата аммония, насыщенного газообразным аммиаком, концентрация нептуния в маточном растворе оказалась равной 2,9 мг/л [39].

Гидроокись нептуноила (?) $[\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. *Идентификация.* Состав установлен по методу получения соединения.

Цвет бледнозеленый [39].

Метод получения. Нептуний(VI) восстанавливали [39] в растворе состава 0,5 М HNO_3 — 0,5 М NaNO_2 до Np(V) , об образовании которого судили по появлению голубовато-зеленой окраски. Раствор насыщали аммиаком. Получающийся осадок гидроокиси имел окраску, изменяющуюся от бледнозеленой до красновато-желтой. Осадок вновь растворяли в 1 М HNO_3 и переосаждали аммиаком. Этот осадок имел бледнозеленую окраску и при растворении в 2 М HNO_3 давал раствор, имеющий характерный голубовато-зеленый цвет [39] пятивалентного нептуния. Различного вида осадки были получены из растворов Np(V) добавлением аммиака или едкого натра. В некоторых случаях эти осадки были зеленые аморфные, в других — зеленые кристаллические, а иногда голубовато-серые хлопьевидные.

Растворимость рассматриваемого соединения наблюдалась следующая [39]:

Состав раствора	Растворимость (в пересчете на Np), г/л
Разбавленный раствор аммиака	0,18
1 М NaOH	0,017
2,2 М NaOH	0,014

Моногидрат динептуната аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{Np}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. *Идентификация* проведена рентгенографически. Соединение изоморфно [63] с $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Цвет темнокоричневый [39].

Метод получения. Действие избытка аммиака на раствор Np(VI) в 1 М хлорной кислоте с последующим высушиванием [63] осадка на воздухе при 70°. Осадки такого же внешнего вида получены при осаждении Np(VI) едким натром [39].

Растворимость. Сообщаются нижеследующие значения растворимости [39]: 0,27 г нептуния на литр в растворе состава 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —

6 М NH_4OH и 0,025 г нептуния на литр в 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 1 М NH_4OH .

Моногидрат (?) динептуната натрия $[\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} (?)]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения, который аналогичен методу получения предыдущего соединения.

Цвет коричневый [39].

Метод получения. Осаждение Np(VI) едким натром [39].

НЕПТУНИЙ И СЕРА

Полуторный сульфид нептуния (Np_2S_3). Идентификация проведена рентгенографически [64, 65].

Цвет черный [50].

Кристаллическая структура ромбическая [64].

Метод получения. Взаимодействие при 1000° двуокиси нептуния с газообразной смесью сероводорода и сероуглерода, получаемой барботированием сероводорода через сероуглерод при 25° [50]. Для получения полуторного сульфида обработку двуокиси смесью сероводорода с сероуглеродом необходимо продолжать около 12 час. Сначала образуется [50] оксисульфид NpOS .

Оксисульфид нептуния(IV) (NpOS). Идентификация проведена рентгенографическим методом [64, 65].

Цвет черный [50].

Кристаллическая структура тетрагональная [64].

Метод получения. Действие смеси $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$ и $\text{CS}_2_{\text{газ}}$ на двуокись нептуния приблизительно при 1000° . Двуокись нептуния при нагревании в течение нескольких часов со смесью газов, получаемой барботированием сероводорода через сероуглерод при 30° , превращается в оксисульфид. Дальнейшая обработка смесью газов при 1000° приводит к образованию полуторного сульфида [50].

Гидрат (?) сульфата нептуния(IV) $[\text{Np}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения.

Цвет и внешний вид: яркозеленый кристаллический [39].

Метод получения. Осаждение Np(IV) из горячего раствора концентрированной серной кислоты [39].

Растворимость. Приблизительно 16 г нептуния на литр в 1,0 М H_2SO_4 ; 3 г/л в 18 М H_2SO_4 [39].

Гидрат (?) сульфата нептуноила $[(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$.

Растворимость сульфата Np(V) в 1 М H_2SO_4 превышает 2 г нептуния на литр [39]. Растворы такого состава имеют голубовато-зеленую окраску.

Гидрат сульфата нептунила $[\text{NpO}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Твердая фаза не выделяется из 0,02 М растворов сульфата Np(VI) в 1 М H_2SO_4 . Растворы этого состава окрашены в зеленый цвет. Интенсивность окраски у таких растворов большая, чем у растворов сульфата нептуния (IV) такой же концентрации [39].

НЕПТУНИЙ И АЗОТ

Нитрид нептуния (NpN). Идентификация проведена рентгенографическим методом [53].

Кристаллическая структура кубическая, типа NaCl [53].

Метод получения. Взаимодействие гидрида нептуния с безводным аммиаком при 750 — 775° . Гидрид был получен действием чистого водорода на металлический нептуний и обработан газообразным аммиаком,

высушенным над натрием и хранившимся при -80° . Нитрид не образовывался при нагревании тетрахлорида нептуния с безводным газообразным аммиаком ни при $350-400^{\circ}$, ни при 1000° ; вместо него получался трихлорид [66].

Растворимость. Нерастворим в воде; растворим в соляной кислоте [66].

Гидрат (?) нитрата нептуния (IV) $[\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Твердая фаза не выделяется из растворов состава $5\text{ M HNO}_3 - 1\text{ M NH}_4\text{NO}_3$, содержащих 300 г Np(IV) на литр [39].

Гидрат (?) нитрата нептуноила $[\text{NpO}_2\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} (?)]$. Твердая фаза не выделяется из $0,2\text{ M}$ растворов нитрата нептуния (V) в 5 M азотной кислоте [39].

НЕПТУНИЙ И ФОСФОР

Тринептунийтетрафосфид (Np_3P_4). Идентификация проведена рентгенографически [66, 67]. Соединение изоморфно с Th_3P_4 .

Метод получения. Обработка металлического нептуния избытком фосфора в запаянном кварцевом сосуде при 750° в течение 16 час. [66].

Растворимость. Нерастворим в воде; растворим в 6 M HCl [66].

Гидрат двузамещенного фосфата нептуния(IV) $[\text{Np}(\text{HPO}_4)_2 \times x\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация проведена посредством химического анализа (Кричевский и Хиндмен).

Цвет. Сразу после осаждения гель имеет бледнозеленую окраску. После стояния в течение 15 час. объем осадка уменьшается примерно в три раза и осадок приобретает темную травянисто-зеленую окраску (Кричевский и Хиндмен).

Метод получения. Добавление фосфорной кислоты к Np(IV) в 1 M HCl или HNO_3 [39].

Растворимость. $0,0562\text{ мг/мл}$ в растворе состава $1\text{ M HCl} - 0,5\text{ M H}_3\text{PO}_4$; $0,134\text{ мг/мл}$ в $1\text{ M HNO}_3 - 1\text{ M H}_3\text{PO}_4$ через 15 час. после осаждения (Кричевский и Хиндмен).

НЕПТУНИЙ И УГЛЕРОД

Гексагидрат оксалата нептуния (IV) $[\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения. Известно аналогичное соединение плутония.

Цвет зеленый [39].

Метод получения. Оксалат легко осаждается из раствора состава $0,1\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0,8\text{ M HNO}_3$, содержащего Np(IV) приблизительно в $0,004\text{ M}$ концентрации [39]. Оксалат получали, также добавляя щавелевую кислоту или оксалат аммония к растворам Np(IV) в 1 M HCl .

Растворимость в растворе состава $0,8\text{ M HNO}_3 - 0,1\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна приблизительно 200 мг нептуния на литр. При осаждении из раствора $1\text{ M HCl} - 0,014\text{ M (NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ концентрация нептуния в маточном растворе через 90 мин. после начала осаждения оказалась равной $0,224\text{ г/л}$. При осаждении из раствора состава $0,87\text{ M HCl} - 0,09\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кажущаяся растворимость была равна $0,88\text{ г/л}$ через 1 час после смешения реагентов. В присутствии серной кислоты в 1 M концентрации растворимость в $0,1\text{ M}$ щавелевой кислоте превышает 5 г нептуния на литр [39].

Тиофенкарбонилтрифторацетонат нептуния (IV) $[\text{Np}(\text{SC}_4\text{H}_3\text{COCH}_2\text{COF}_3)_4]$. Идентификация. Состав соединения установлен по методу его получения [39].

Цвет зеленый [39].

Метод получения. Соединение выделяется на поверхности раздела фаз бензол — вода при добавлении 0,1 М раствора ТТА в бензоле к равному объему 0,1 М водного раствора Np(IV) [39].

Натрийнептунилтриацетат $[\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$. Идентификация проведена рентгенографически [53].

Цвет розовый в проходящем свете, бледнозеленый в отраженном [39]. Соединение не флюоресцирует при действии излучения ртутной лампы с длиной волны 3650 Å [39].

Кристаллическая структура кубическая [25, 53].

Метод получения. Раствор состава 0,02 М Np(V) — 0,15 М KBrO₃ — 0,15 М H₂SO₄ нагревали в течение 2 час. при 90°. По охлаждении к нему добавляли равный объем раствора, содержащего нитрат и ацетат натрия в 4 М концентрации. Натрийнептунилацетат получался в виде кристаллического осадка [39].

Растворимость. Концентрация нептуния в маточном растворе (2 М NaCH₃COO — 2 М NaNO₃ — 0,08 М H₂SO₄ — 0,07 М KBrO₃) оказалась равной 0,14 г/л через 24 час. после начала осаждения [39]. В другом опыте по получению соли растворимость ее в растворе состава 0,5 М H₂SO₄ — 0,07 М NaNO₃ — 2 М NaCH₃COO оказалась равной приблизительно 0,1 г нептуния на литр вскоре после осаждения [39].

НЕПТУНИЙ И КРЕМНИЙ

Дисилицид нептуния (NpSi₂). Идентификация проведена рентгенографически [68].

Цвет металлический [66].

Кристаллическая структура тетрагональная [68].

Метод получения. Взаимодействие кремния с трифторидом нептуния в закрытом тигле из окиси бериллия при 1500° в вакууме. Нагревание смеси производилось в течение 5 мин. [66].

Растворимость. Нерастворим в воде; бурно реагирует с 6 М HCl. Реакция сопровождается треском [66].

ЛИТЕРАТУРА

1. McMillan E., Abelson P., Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
2. Seaborg G. T., Wahl A. C., Paper 1.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report; A-135, March 19, 1942; J. Am. Chem. Soc., **70**, 1128 (1948).
3. Hahn O., Strassmann F., Naturw., **30**, 256 (1942).
4. Garner C. S., Report CN-250, Aug. 31, 1942.
5. Hamaker J. W., Report CN-261, Sept. 15, 1942.
6. Garner C. S., Report CN-282, Sept. 16, 1942.
7. Brown H. S., Hill O. F., Webster D. S., Report CN-282, Sept. 16, 1942.
8. Shelton G. E., Garner C. S., Report CN-299, Oct. 15, 1942.
9. Voigt A. F., Wolter F. J., Report CN-315, Oct. 15, 1942.
10. Duffield R. B., Report CN-328, Oct. 31, 1942.
11. Connick R. E., Duffield R. B., Garner C. S., Gofman J. W., Prestwood R. J., Wahl A. C., Report CN-419, Jan. 15, 1943.
12. Duffield R. B., Gofman J. W., Report CN-522, March 15, 1943.
13. Connick R. E., King E. L., Report CN-601, Apr. 15, 1943.
14. Beaufait L. J., Report CN-654, May 20, 1943.
15. King E. L., Report CN-867, Aug. 14, 1943.
16. Magnusson L. B., Report CN-1764, July 1, 1944.
17. Sleight N. R., Hein R. E., Wright J. M., Voigt A. F., Paper 15.9 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CN-1979, Oct. 10, 1944.

18. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Paper 15.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CN-2767, March 1945.
19. Hindman J. C., Magnusson L. B., LaChapelle T. J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 687 (1949).
20. Watters J. I., Report MUC-JIW-53.
21. Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Paper 1.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
22. Magnusson L. B., Report CN-1764, July 1, 1944.
23. Zachariasen W. H., Paper 20.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report MUC-FWHZ-31, June 22, 1944.
24. Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Report CN-2038, Sept. 1944.
25. Zachariasen W. H., Paper 20.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report MUC-FWHZ-54, Aug. 29, 1944.
26. Seaborg G. T., Waht A. C., Paper 1.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report A-151, Apr. 13, 1942.
27. Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Hindman J. C., Paper 15.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report CN-3053, June 1945.
28. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Paper 15.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
29. Cohen D., Hindman J. C., Reports ANL-4782 and ANL-4783, June 1951.
30. Hindman J. C., Kritchevsky E. S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 953 (1950).
31. Magnusson L. B., Huizenga J. R., Report ANL-WMM-801, March 8, 1951.
32. Sjoblom R. K., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1744 (1951).
33. Magnusson L. B., Hindman J. C., Report MUC-GTS-2238, March 14, 1946.
34. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Paper 15.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Reports BC-85, Sept. 19, 1947; CN-3306, Oct. 11, 1945; MB-238, Oct. 11, 1945.
35. Westrum E. F., Eyring L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2045 (1952).
36. Hindman J. C., Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Paper 15.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
37. Magnusson L. B., Hindman J. C., Report MUC-GTS-2157, Jan. 15, 1946.
38. Magnusson L. B., Hindman J. C., Report MUC-GTS-2139, Nov. 26, 1945.
39. LaChapelle T. J., Magnusson L. B., Hindman J. C., Paper 15.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
40. Hindman J. C., Magnusson L. B., Report MUC-GTS-2100, Dec. 5, 1945.
41. Huizenga J. R., Magnusson L. B., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3202 (1951).
42. Gruen D. M., Katz J. J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3772 (1953).
43. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Report CN-2767, March 1945.
44. Starke K., Naturw. **30**, 107 (1942).
45. McMillan E., Abelson P., Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
46. Jorissen W. P., Bassett H., Damiens A., Fichter E., Remy H., J. Am. Chem. Soc., **63**, 889 (1941).
47. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Paper 6.40 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
48. Brewer L., Bromley L., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report MDCC-1543, Dec. 30, 1947.
49. Westrum E. F., Jr., Eyring L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3399 (1951).
50. Fried S., Davidson N. R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3539 (1948).
51. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **5**, 660—664 (1952).
52. Zachariasen W. H., Paper 20.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
53. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
54. Zachariasen W. H., Report ANL-4166, June 21, 1948.
55. Florin A. E., Report MUC-GTS-2165, Jan. 23, 1946.
56. Mooney R. C. L., Report ANL-4082, July—Nov. 1947.
57. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2147 (1948).

58. Zachariasen W. H., Paper 20.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
59. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 1, 265 (1948).
60. Fried S., Davidson N. R., Report CN-3053, July 11, 1945.
61. Zachariasen W. H., Report ANL-4012, July 22, 1947, p. 14.
62. Zachariasen W. H., Phys. Rev., 73, 1104 (1948).
63. Katz J. J., Gruen D. M., J. Am. Chem. Soc., 71, 2106 (1949).
64. Zachariasen W. H., Paper 20.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
65. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 2, 291 (1949).
66. Sheft I., Fried S., Report ANL-4310, June 28, 1949.
67. Zachariasen W. H., Report ANL-4355, June — Aug. 1949, p. 10—11.
68. Zachariasen W. H., Acta Cryst., 2, 94 (1949).

Глава 13

ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. СИБОРГ

ВВЕДЕНИЕ

Эта глава посвящена ядерным свойствам изотопов трансплутониевых элементов и методам получения этих изотопов. В ней рассматривается также вопрос о методах получения некоторых из этих изотопов в макроскопических количествах. К настоящему времени имеются опубликованные данные о четырех трансплутониевых элементах * [элементы с порядковыми номерами 95 (америций, символ Am), 96 (кюриум, символ Cm), 97 (берклий, символ Bk), 98 (калифорний, символ Cf)].

Ряд вопросов, представляющих интерес в связи с этой главой, был рассмотрен в гл. 7, которая посвящена вопросам ядерных свойств изотопов плутония и на которую в дальнейшем автор ссылается. Кроме того, при рассмотрении радиохимических и физических методов, применяемых при исследовании радиоактивных и других ядерных свойств изотопов трансплутониевых элементов, следует обращаться к гл. 15 и 16.

В табл. 97 приведены радиоактивные свойства изотопов трансплутониевых элементов. Энергии β -распада, указанные в этой таблице, оценены по замкнутым циклам распада и по поверхностям энергии в области тяжелых ядер.

АМЕРИЦИИ

Элемент америций открыт в результате опытов, проведенных в конце 1944 г. и начале 1945 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета (в настоящее время Аргонская национальная лаборатория) Сиборгом, Джеймсом и Морганом, которые установили, что изотоп Am^{241} образуется (см. стр. 404) в результате облучения плутония нейтронами.

Элементу 95 было присвоено название в соответствии с его химическими свойствами. Химические и другие данные свидетельствовали о том, что тяжелые элементы образуют новое семейство, подобное семейству редких земель, в котором заполняется электронная 5f-подгруппа. Это семейство «искусственных земель», которое можно назвать «актинидным» на том же основании, на котором редким землям присвоено наименование «лантанидного» семейства, подробно рассматривается в гл. 17. На этом основании трехзарядный положительный америций содержит шесть 5f-электронов и аналогичен европию, который содержит также шесть 4f-электронов. Наименование америций дано в честь Америки аналогично наименованию европий, данному в честь Европы [1].

Америций-244. Стрит, Гиорсо и Сиборг [2] установили, что при облучении тепловыми нейтронами в урановом реакторе Аргонской лаборатории (на тяжелой воде) образца америция, содержащего приблизительно

* В печати появились сообщения об открытии элементов с порядковыми номерами 99 и 100 [Ghiorsio A. и др., Phys. Rev., **93**, 908, 1129 (1954); **94**, 1080 (1954); Huizenga J. R. и др., Phys. Rev., **93**, 1428 (1954); Phys. Rev., **94**, 209 (1954). — Прим. перев.]

Радиоактивные свойства трансплутониевых ядер

Поряд- ковый номер и символ	Массо- вое число	Период полураспада	Характер распада, излучения и энергии α	Оценка общей энергии β -распада, <i>Мэв</i>	Способ получения
95 Am	237	$\sim 1,3$ час.	Электронный захват (99 %) α ($\sim 0,005\%$): 6,01	1,5 (Электронный захват)	Pu ²³⁹ ($d, 4n$)
	238	$\sim 2,1$ »	Электронный захват α : ($< 3 \cdot 10^{-4}\%$) Рентгеновские лучи Электроны конвер- сии	2,2 (Электронный захват)	Pu ²³⁹ ($d, 3n$)
	239	~ 12 »	Электронный захват ($\sim 99,99\%$) α ($\sim 0,003\%$): 5,75 γ : 0,3 Рентгеновские K-L- лучи	0,8 (Электронный захват)	Pu ²³⁹ ($d, 2n$) Np ²³⁷ ($\alpha, 2n$) Pu ²³⁹ (p, n) См ²³⁹ электрон- ный захват
	240	~ 50 »	Электронный захват Рентгеновские K-L- лучи α ($< 0,2\%$)	1,6 (Электронный захват) $\sim 0,0$ (β^-)	Pu ²³⁹ (d, n) Np ²³⁷ (α, n) Pu ²³⁹ ($\alpha, p2n$)
	241	470 лет	α : 5,535 (0,34%), 5,503 (0,21%), 5,476 (84,2%), 5,433 (13,6%), 5,379 (1,42%) γ : 0,0597, 0,0263, дру- гие Рентгеновские лучи Электроны конвер- сии	Устойчивый	Pu ²⁴¹ β^- -распад
	242 m	$16,01 \pm$ $\pm 0,02$ час.	Электронный захват Изомерный переход β^- : 0,628 γ : 0,052; 0,035; 0,038 Рентгеновские лучи плутония, амери- ция и кюрия Электроны конвер- сии		Am ²⁴¹ (n, γ)
	242	~ 100 лет	β^- ($\sim 99\%$): 0,593 α ($\sim 1\%$): 5,5 (расч.) γ : 0,053 Электроны конвер- сии	0,6 (β^-) 0,7 (Электронный захват)	Am ²⁴¹ (n, γ) Am ^{242 m} (Изомер- ный период)
	243	8300 лет	α : 5,267 ($\sim 90\%$), 5,226 ($\sim 10\%$) γ : 0,075	0,00 (β^-) или устойчив (?)	Am ²⁴² (n, γ) Pu ²⁴³ β^- -распад

Поряд- ковый номер и символ	Массо- вое число	Период полураспада	Характер распада, излучения и энергии α	Оценка общей энергии β -распада, <i>Мэв</i>	Способ получения
96 Cm	244	~ 25 мин.	β^-	1,5 (β^-) 0,3 (Электронный захват)	$\text{Am}^{243} (n, \gamma)$
	238	$\sim 2,5$ час.	Электронный захват ($< 90\%$), α ($> 10\%$) : 6,50	1,1 (Электронный захват)	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 5n)$
	239	~ 3 час.	Электронный захват α ($< 0,1\%$)	1,8 (Электронный захват)	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 4n)$
	240	$26,8 \pm 0,3$ су- ток	Электронный захват ($< 0,5\%$) α : 6,26	$\sim 0,0$ (Электрон- ный захват) или устойчивый (?)	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 3n)$
	241	35 ± 2 суток	Электронный захват (99,8%) α ($0,2\%$) : 5,89	$\sim 0,9$ (Электрон- ный захват)	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 2n)$ $\text{Am}^{241} (p, n)$
	242	$162,5 \pm 2$ су- ток	α : 6,110 (73,7%), 6,066 (26,3%), 5,964 (0,035%) γ : 0,044 Электроны конвер- син	Устойчивый	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 2n)$ $\text{Am}^{242m} \beta^-$ -распад $\text{Am}^{242} \beta^-$ -распад $\text{Am}^{241} (d, n)$ $\text{Cf}^{246} \alpha$ -распад
	243	35 лет	α : 5,985 (6%), 5,777 (81%), 5,732 (13%) γ : 0,277; 0,226	0,00 (Электрон- ный захват) или устойчи- вый (?)	$\text{Cm}^{242} (n, \gamma)$ Bk^{243} электрон- ный захват
	244	~ 19 лет	α : 5,798 (75%), 5,755 (25%)	Устойчивый	$\text{Cm}^{243} (n, \gamma)$ $\text{Am}^{244} \beta^-$ -распад $\text{Am}^{241} (\alpha, p)$ $\text{Am}^{241} (\alpha, n)$ Bk^{244} Электронный за- хват
	245	26 000 лет	α : 5,34	Устойчивый	Bk^{245} электронный захват
	243	4,6 час.	Электронный захват (99,9%) α ($0,1\%$) : 6,72 (30%), 6,55 (53%), 6,20 (17%)	1,5 (Электронный захват)	$\text{Am}^{241} (\alpha, 2n)$ $\text{Cm}^{242} (d, n)$ $\text{Cm}^{243} (d, 2n)$ $\text{Cm}^{244} (d, 3n)$
97 Bk	244	~ 5 час.	Электронный захват	2,3 (Электронный захват)	$\text{Am}^{241} (\alpha, n)$ $\text{Cm}^{242} (\alpha, pn)$ $\text{Cm}^{243} (d, n)$ $\text{Cm}^{244} (d, 2n)$

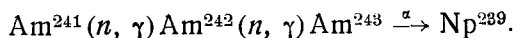
Продолжение табл. 97

Порядковый номер и символ	Массовое число	Период полураспада	Характер распада, излучения и энергии ^a	Оценка общей энергии β -распада, Мэв	Способ получения
98 Cf	245	$4,95 \pm 0,1$ суток	Электронный захват ($\sim 99,9\%$) α ($\sim 0,1\%$): 6,33 ($\sim 18\%$) 6,15 ($\sim 48\%$) 5,90 ($\sim 34\%$)	0,7 (Электронный захват)	$\text{Cm}^{244} (d, n)$ $\text{Cm}^{242} (\alpha, p)$
	246	$\sim 1,9$ суток	Электронный захват	1,4 (Электронный захват)	$\text{Am}^{243} (\alpha, n)^6$
	244	~ 45 мин.	$\alpha: 7,15$	0,6 (Электронный захват)	$\text{Cm}^{242} (\alpha, 2n)$ $\text{U}^{238} (\text{C}^{12}, 6n)$
	246	$35,7 \pm 0,5$ час.	$\alpha: 6,75$	$\sim 0,0$ (Электронный захват) или устойчивый (?)	$\text{U}^{238} (\text{C}^{12}, 4n)$ $\text{Cm}^{243} (\alpha, n)$ $\text{Cm}^{244} (\alpha, 2n)$
	248	205 ± 40 суток	$\alpha: 6,26$	Устойчивый	$\text{Cm}^{245} (\alpha, n)^6$

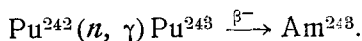
^a Энергия в миллионах электронов-вольт.⁶ По данным [39].

10% Am^{243} (см. ниже), образуется новая активность, химически тождественная с америцием. Эта активность распадается, испуская β -частицы с периодом полураспада около 25 мин., и образуется в количестве, которое приблизительно соответствует эффективному поперечному сечению по отношению к медленным нейтронам $50 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Этому изотопу было приписано массовое число 244 как образующемуся при реакции $\text{Am}^{243} (n, \gamma) \text{Am}^{244}$.

Америций-243. Стрит, Гиорсо и Сиборг показали [2], что в нептуниевой фракции, полученной из образца Am^{241} , облученного медленными нейтронами реактора, содержатся равновесные количества Np^{238} и Np^{239} . Наличие Np^{239} свидетельствует о существовании Am^{243} , образующегося следующим образом:



Присутствие приблизительно 0,5% Am^{243} в образце америция, облученном нейтронами, подтверждается масс-спектрографическим анализом, что при сопоставлении с химическим выходом Np^{239} дало для испускания α -частиц парциальный период полураспада приблизительно 10^4 лет. Am^{243} может также получаться [3] по реакции

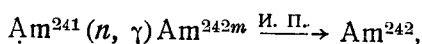


Анализ импульсов α -частиц другого образца америция, содержавшего 10% Am^{243} , дал для группы α -частиц значение энергии $5,21 \pm 0,03 \text{ Мэв}$ [2], но более точные измерения, о которых сообщил в 1951 г. Гиорсо, дают значение $5,27 \pm 0,02 \text{ Мэв}$. Наиболее точные опыты, проведенные при помощи α -спектрографа [4], дают для энергии значения $5,267 \text{ Мэв}$ ($\sim 90\%$) и $5,226 \text{ Мэв}$ ($\sim 10\%$) и при сопоставлении с масс-спектрографическим анализом получается для периода полураспада зна-

чение 8300 лет. Наблюдаются также γ -кванты с энергией 75 Кэв в совпадении с 90% α -компоненты [4]. Если замкнуть цикл, включающий энергии α -распада Am^{243} и Cm^{243} и β -распада Np^{239} (исходя из предположения, что известны переходы в основных состояниях, чего может и не быть), для разности масс $\text{Am}^{243} - \text{Cm}^{243}$ получается значение, не выходящее за пределы возможных ошибок. Все же остается не определенным, какой из этих изобаров тяжелее. Опыты [2] по выделению возможного дочернего продукта β -распада Am^{243} не дали заметных количеств Cm^{243} . Однако это дает лишь нижнюю границу парциального периода полураспада в 10^3 лет по отношению к испусканию β -частиц.

Энергия α -частиц и период полураспада показывают, что на α -переход в этом нечетно-четном ядре, вопреки ожиданиям [5], не наложено запрета; здесь, как и в случае аналогичного ядра Am^{241} (см. стр. 405), измеренная (главная) группа α -частиц может не соответствовать переходу в основном состоянии.

На основании данных масс-спектрометрического анализа облученного нейтронами Am^{241} Стрит, Гиорсо и Сиборг [2] определили, что эффективное поперечное сечение для реакции $\text{Am}^{242}(n, \gamma) \text{Am}^{243}$ имеет значение порядка $4000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, но позднее Стрит, Гиорсо и Томпсон [6] сообщили о значении поперечного сечения $2000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Такие приближенные значения получаются вследствие неопределенности в измерении нейтронного потока. Определение этого же эффективного поперечного сечения, которое произвели Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [7], по изменению числа актов деления Am^{242} при нейтронном облучении Am^{241} в процессе его получения [т. е. определения эффекта устранения Am^{242} в результате реакции $\text{Am}^{242}(n, \gamma) \text{Am}^{243}$], дало значение $5500 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$; концентрация Am^{242} оценивалась по его накоплению в результате реакции



причем считали, что доля ядер, в которых происходит изомерный переход, составляет 20% [8] (в настоящее время известно, что этот процент меньший). Некоторое расхождение, возможно, объясняется различием в спектре энергии медленных нейтронов.

Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [7] в качестве верхней границы эффективного поперечного сечения Am^{243} для деления на медленных нейтронах приводят значение приблизительно $25 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, в то время как Стрит, Гиорсо и Томпсон [6] дают для этой же верхней границы значение около $40 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Как было указано на стр. 400, эффективное поперечное сечение для реакции $\text{Am}^{243}(n, \gamma) \text{Am}^{244}$ под действием медленных нейтронов примерно равно $50 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ [2].

Америций-242m. О существовании β -излучающего изотопа Am^{242} можно было сделать заключение на основе результатов нейтронного облучения плутония, при котором образуются изотопы Am^{241} и Cm^{242} в количествах, согласующихся с механизмом [9], требующим участия Am^{242} .

Меннинг и Эспри [10] облучали нейтронами образец чистого Am^{241} в урановом реакторе Аргонской национальной лаборатории на тяжелой воде и обнаружили β -активность с периодом полураспада 16 ± 3 часа. При этом исследовании производились химические операции, на основании которых можно было утверждать, что эта 16-часовая активность относится к изотопу америция и поэтому отождествление ее с Am^{242} является правильным [(в действительности позднее было установлено, что это Am^{242m} (см. стр. 403)]. Харвей и Мосс [11] заново измерили период полураспада и нашли, что он равен $15,7 \pm 0,3$ часа; Кинен, Пеннеман и Мак-Интир [12] позднее сообщили для периода полураспада величину

$16,01 \pm 0,02$ часа, которая, повидимому, является наиболее точным значением. Меннинг и Эспрей [10] методом поглощения нашли, что максимальная энергия β -частиц Am^{242m} равна $1,0 \text{ Мэв}$. Эта величина несколько раз проверялась методом поглощения и были получены значения $0,8 \text{ Мэв}$ [1], $0,63 \pm 0,01 \text{ Мэв}$ [13], а при помощи β -спектрометра было получено значение [8] $0,628 \pm 0,005 \text{ Мэв}$. Приводились данные о линиях конверсии [8] γ -лучей $0,052$; $0,035$ и $0,038 \text{ Мэв}$, которые Джеффи, Пассель и Гофф истолковали, как два γ -кванта с энергией $0,041$ и $0,043 \text{ Мэв}$.

О'Келли, Крейн, Бартон и Перльман [8] использовали рентгено-спектрометр с изогнутым кристаллом для анализа рентгеновских L -лучей из образца Am^{242m} и получили много сведений о характере распада Am^{242m} . В этих опытах можно было наблюдать следующие рентгеновские L -лучи (все убывают с периодом полураспада 16 час.): рентгенов-

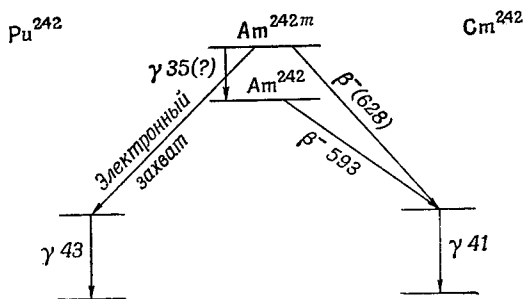


Рис. 53. Предполагаемая схема распада Am^{242m} [14].

Энергии в килоэлектронвольтах.

ские лучи америция за счет внутренней конверсии, происходящей при изомерном переходе Am^{242m} , рентгеновские лучи кюрия за счет внутренней конверсии, происходящей вслед за процессом β -распада, и рентгеновские лучи плутония за счет процесса электронного захвата и, вероятно, за счет конверсии γ -лучей, сопровождающих электронный захват. Гофф [14] исследовал относительную интенсивность γ -лучей и предложил схему распада, представленную на рис. 53, согласно которой отношение

β -распада к электронному захвату примерно равно $3,5$, а доля изомерного перехода в распаде меньше 5% .

Кеннингем и Гиорсо [15] пытались измерить поперечное сечение деления 16 -часового Am^{242} на медленных нейтронах, для чего очень чистый образец Am^{241} облучали в интенсивном нейтронном потоке, а затем тщательно искали продукты деления на медленных нейтронах, которые бы убывали с периодом полураспада 16 час. Поскольку поперечное сечение деления Am^{241} приблизительно равно $3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (см. стр. 406), эти эксперименты были не очень чувствительными и можно было установить лишь верхнюю границу для поперечного сечения деления в несколько тысяч единиц, умноженных на 10^{-24} см^2 , учитывая схему распада Am^{242m} . На основании более поздних работ [6] для поперечного сечения деления на медленных нейтронах приводилось весьма приближенное значение $2000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

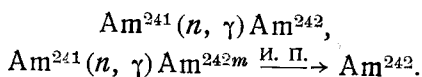
Меннинг и Эспри [16] в одной из первых работ дали для поперечного сечения реакции $\text{Am}^{241}(n, \gamma) \text{Am}^{242m}$ на медленных нейтронах значение $560 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Ханна, Харвей и Мосс [17] производили измерение убыли Am^{241} под действием медленных нейтронов и приводят для эффективного поперечного сечения реакции образования Am^{242m} на медленных (реакторных) нейтронах значение $884 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (с учетом поправки на деление Am^{241} , см. стр. 406). Стрит, Гиорсо и Томпсон [6], пользуясь старой схемой распада [8] Am^{242m} , по выходу Cm^{242} нашли для эффективного поперечного сечения значение $300 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Расхождения, возможно, вызваны различием в энергетическом спектре использованных медленных нейтронов при измерениях.

Америций-242. Сиборг, Джеймс и Морган [1] показали, что интенсивное облучение Am^{241} медленными нейтронами приводит к образованию долгоживущей изомерной формы Am^{242} . Впервые это было убедительно показано летом 1947 г. в опытах с облученными нейтронами образцом Am^{241} , который был выдержан в течение нескольких месяцев. В этом образце наблюдалось накопление 2,1-суточной активности Np^{238} , что явилось косвенным доказательством присутствия долгоживущего, испускающего α -лучи Am^{242} . Было показано, что из старых образцов америция, подвергнутых сильному облучению медленными нейтронами, можно повторно выделять Np^{238} . Этот изотоп был идентифицирован масс-спектрографически [2].

Вслед за этими начальными наблюдениями те же исследователи производили поиски β -лучей в этих образцах, для того чтобы выяснить, происходит ли также превращение этого долгоживущего Am^{242} в 162-суточный Cm^{242} подобно его 16-часовому изомеру (см. выше). Наличие таких β -частиц было обнаружено, и энергия была грубо определена методом поглощения в алюминии и оказалась равной 0,5 Мэв. О'Келли и его сотрудники [20] при помощи β -спектрометра нашли, что максимальная энергия в β -спектре равна 593 Кэв. Они также наблюдали электроны конверсии γ -лучей, относящихся к этому переходу. Те же линии конверсии наблюдались и у 16-часового изомера, что свидетельствует о переходе в одинаковое состояние в обоих случаях распада.

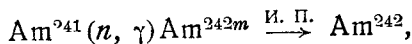
Измерения [2] выхода дочерних 2,1-суточного Np^{238} и 162-суточного Cm^{242} для образца, анализированного масс-спектрометрически и содержащего Am^{242} (а также Am^{241} и Am^{243}), дали приблизительное значение 100 лет для парциального периода полураспада долгоживущего Am^{242} с испусканием β -частиц и приблизительно 10^4 лет для парциального периода полураспада с испусканием α -частиц. При измерениях, о которых Харвей и Мосс сообщили в 1950 г., количество Am^{242} оценивалось по количеству материнского вещества Am^{242m} , образующегося в результате реакции $\text{Am}^{241}(n, \gamma) \text{Am}^{242m}$. При этом была использована приводившаяся ранее [8] схема распада Am^{242m} и предполагалось, что можно пренебречь непосредственным образованием Am^{242} за счет реакции $\text{Am}^{241}(n, \gamma) \text{Am}^{242}$. Полученное таким образом значение около 200 лет для парциального периода полураспада с испусканием β -частиц находится в пределах точности эксперимента. Соотношение ветвей распада, таким образом, составляет приблизительно 99% для β -распада и 1% для α -распада. Энергия α -частиц еще до сих пор не была измерена, но, согласно вычислениям по замкнутому циклу распада, в котором известными звеньями служат энергии β -распада Am^{242} и Np^{238} и энергия α -распада Cm^{242} , эта энергия равна приблизительно 5,5 Мэв. То, что в действительности α -частицы не наблюдались, вероятно, связано с запретом, накладываемым на распад, что можно ожидать для этого нечетно-нечетного ядра.

Стрит, Гиорсо и Сиборг [2] сообщили полученное ими предварительное значение эффективного поперечного сечения, приблизительно равное $100 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, для реакции образования Am^{242} при облучении медленными нейтронами Am^{241} . Теперь ясно, что это поперечное сечение образования Am^{242} нужно рассматривать как сумму поперечных сечений для реакций



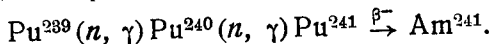
Однако Стрит, Гиорсо и Сиборг утверждают, что их значение может быть изменено на заметный коэффициент из-за имеющихся неопределенностей,

в особенности из-за неточного знания нейтронного потока. Ханна, Харвей и Мосс [17] считали, что большая часть Am^{242} , образуемого при нейтронном облучении Am^{241} , повидимому, получается из Am^{242m} , но оказалось, что это, может быть, и не соответствует действительности, если для истолкования их работы дать более правильную схему распада [14]. Стрит, Гиорсо и Томпсон [6] измерили поперечное сечение деления Am^{242} на медленных нейтронах для образца, в котором содержание Am^{242} было определено масс-спектрографически, и нашли, что поперечное сечение приблизительно равно $6000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Тщательные исследования поперечного сечения деления провели Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [7] в Чокриверской лаборатории. Эти исследователи получили для поперечного сечения деления Am^{242} на медленных нейтронах значение $2500 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, сделав допущение, что Am^{242} при нейтронном облучении Am^{241} получается за счет реакции



и принимая старую схему распада [8] Am^{242m} . Расхождение в этих значениях частично можно объяснить различием в спектрах нейтронов. Эффективное поперечное сечение для реакции $\text{Am}^{242}(n, \gamma) \text{Am}^{243}$, как это было рассмотрено на стр. 401, имеет, вероятно, значение в пределах $2000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ — $5500 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Таким образом, общий поперечник поглощения нейтронов и деления, повидимому, составляет около $8000 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Америций-241. Поскольку Am^{241} образуется при работе уранового цепного реактора, то могут быть получены заметные количества этого изотопа и его химические свойства были изучены на весомерных количествах вещества (см. гл. 14). Сиборг, Джеймс и Морган в 1944 г. установили, что Am^{241} — это α -излучатель с большим периодом полураспада и образуется при облучении плутония нейтронами. Это был первый способ получения америция по реакции



Эти исследователи нашли, что изотоп Am^{241} продолжает накапливаться в очищенном плутонии, откуда следует, что Pu^{241} является долгоживущим β -излучателем (стр. 166 и сл.).

Сиборг, Джеймс и Морган [1] по измерениям пробега определили, что энергия α -частиц равна $5,45 \pm 0,05 \text{ Мэв}$. Это значение было в дальнейшем пересмотрено (Гиорсо, 1948); анализ импульсов дает значение энергии $5,48 \text{ Мэв}$, а измерение [18] пробега, оказавшегося равным $4,033 \pm 0,005 \text{ см}$, дает значение энергии $5,47 \text{ Мэв}$. Азаро, Рейнольдс и Перльман [19] и Азаро (1953 г.) при помощи α -спектрографа нашли, что переход к основному состоянию ($0,34\%$) соответствует $5,535 \text{ Мэв}$ и, кроме того, имеются группы $5,503 \text{ Мэв}$ ($0,21\%$), $5,476 \text{ Мэв}$ ($84,2\%$), $5,433 \text{ Мэв}$ ($13,6\%$) и $5,379 \text{ Мэв}$ ($1,42\%$). Такой спектр является типичным для ядра с нечетным числом нуклонов. Экспериментальные данные и систематика α -радиоактивности [5] показывают, что это ядро устойчиво по отношению к β -распаду.

Сиборг и его сотрудники [1] методом поглощения нашли, что Am^{241} испускает γ -лучи с энергией около 62 Кэв в количестве около $0,6$ на одну α -частицу. О'Келли [20] при помощи β -спектрометра наблюдал линии конверсии, соответствующие γ -квантам с энергией $59,4 \pm 1,0 \text{ Кэв}$. Сиборг и его сотрудники [1] также показали наличие рентгеновских лучей небольшой энергии в области 10 — 20 Кэв , что находится в согласии с представлением о них, как L -линиях рентгеновского спектра тяжелого эле-

мента, такого, как нептуний. При помощи рентгеновского спектрометра с изогнутым кристаллом Бартон, Робинсон и Перльман [21] наблюдали линии $L\alpha_1$, $L\beta_2$ и $L\beta_1$ нептуния, хорошо согласующиеся по энергии со значениями, вычисленными из соотношения Мозли. Тем же методом Броун и Перльман [22] нашли много γ -линий с энергиями вплоть до 59,78 Кэв и резко выделяющейся линией 26,43 Кэв. Это находится в хорошем соответствии с некоторыми α -группами, обнаруженными Азаро, Рейнольдсом и Перльманом [19]. Белинг, Ньютон и Роз [23] при помощи пропорционального счетчика обнаружили γ -лучи с энергией квантов 59,7 Кэв (0,40 на α -частицу) и 26,3 Кэв (0,03 на α -частицу), а также рентгеновские лучи $L\alpha$, $L\beta$ и $L\gamma$. Гамма-лучи с энергией квантов 59,7 Кэв испускаются ядром в состоянии с периодом полураспада

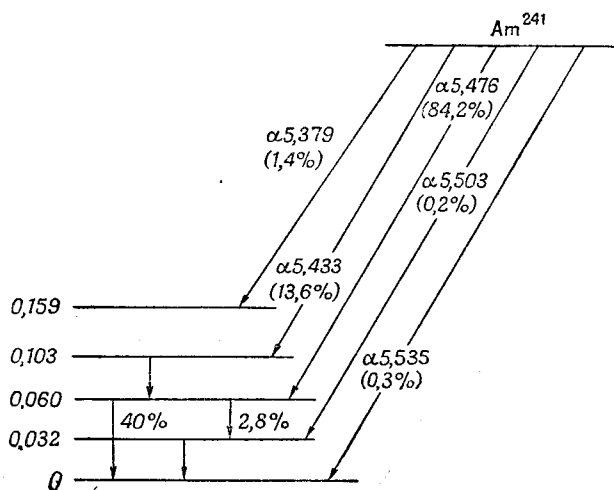
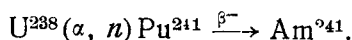


Рис. 54. Предложенная схема распада Am^{241} .

Энергии в миллионах электроноввольт.

$(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$ сек. [24]. Дюнлеви и Сиборг [25] методом фотоэмульсий обнаружили электроны конверсий различных энергий с общим выходом $56 \pm 5\%$; энергии в общем, повидимому, хорошо согласуются с наблюдаемыми γ -лучами и структурой α -спектра. Схема распада этого ядра с нечетным числом нуклонов сложна и еще однозначно не установлена; схема, предложенная Белингом, Ньютоном и Роз [24], модифицированная на основании других работ [19], представлена на рис. 54. Вообще, у многих подобных ядер переход в основное состояние существенно запрещен, в то время как на переход в возбужденные состояния налагается меньшая степень запрета [5].

В дальнейшем изотоп Am^{241} также получался в результате бомбардировки [1] U^{238} ионами гелия с энергией 40 Мэв, согласно реакции



Бомбардировки Pu^{239} ионами гелия различной энергии хотя и производились, но установить образование Am^{241} непосредственно за счет реакции $\text{Pu}^{239}(\alpha, pn)\text{Am}^{241}$ не удавалось при этих сравнительно коротких бомбардировках из-за большого периода полураспада Am^{241} .

Накопление Am^{241} из долгоживущего изотопа Pu^{241} облегчает получение чистого изотопа Am^{241} , так как плутоний с заметной концентрацией

Pu^{241} получается в результате интенсивного нейтронного облучения. Действительно, плутоний, получаемый в Ханфорде (в особенности тот плутоний, который получается при продолжительном и интенсивном нейтронном облучении), содержит и достаточно большую долю Pu^{241} , чтобы стать источником получения изотопа Am^{241} . Первая попытка выделения этого изотопа в чистом виде была сделана Вернером, который на Ханфордском заводе в течение 1945 г. успешно выделил около 10 мкг, которые оказались 25 %-ной чистоты (по весу). Первый чистый америций в виде изотопа Am^{241} был выделен Кеннингемом [26] в июле — сентябре 1945 г. С момента первого выделения был получен ряд образцов с чистым изотопом, и удельная α -активность определялась непосредственно взвешиванием и счетом. Первые эксперименты такого рода дали для периода полураспада значение 510 ± 22 лет [26]. Кеннингем и Эспри [27] проверили эту величину и получили для нее значение 490 ± 14 лет, а более поздние измерения Кеннингема, Томпсона и Лора дали значение 475 лет. Тщательные измерения, которые провел Харвей [28] в Чокриверской лаборатории, привели к значению 470^{+5}_{-1} лет для периода полураспада Am^{241} . Этот изотоп впервые наблюдали масс-спектрографически в своих экспериментах Бартлет и Свайнхарт [29].

В работе Кеннингема и Гиорсо было показано [30], что Am^{241} делится на медленных нейтронах с эффективным поперечным сечением $(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$; Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [7] также приводят значение $3,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Поперечное сечение Am^{241} для реакции (n, γ) , рассмотренное на стр. 402 и 404, имеет значение в пределах от $300 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ до $900 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ и, вероятно, зависит от энергетического спектра медленных нейтронов в реакторах. Скорость самопроизвольного деления меньше 14 000 актов деления на 1 г в 1 час, что соответствует нижнему пределу для периода полураспада при этом процессе $1,4 \cdot 10^{13}$ лет [31].

Америций-240. Одна из первых попыток получения изотопа америция с массовым числом, меньшим чем 241, была произведена при облучении изотопа Np^{237} ионами гелия [32]. Хотя при этом и были получены некоторые признаки образования более легких изотопов, все же эти данные были не убедительны. Более поздние опыты, проведенные Сиборгом, Джеймсом и Морганом [1] в течение первой половины 1947 г., показали, что при облучении Pu^{239} дейтронами с энергией 20 Мэв и Np^{237} ионами гелия с энергией 40 Мэв получается 50-часовая активность, предположительно приписанная изотопу Am^{240} , образующемуся по реакциям $\text{Pu}^{239} (d, n) \text{Am}^{240}$ и $\text{Np}^{237} (\alpha, n) \text{Am}^{240}$. Более поздние работы Стрита, Гиорсо и Сиборга [2] показали, что эта активность возникает также при бомбардировке дейтронами с энергией 10 Мэв, но не протонами с энергией 9 Мэв, чем была подтверждена правильность отнесения этой активности к Am^{240} .

Этот изотоп превращается путем электронного захвата [1], сопровождаемого испусканием электронов и рентгеновских лучей. Верхняя граница для выхода γ -квантов с энергией, большей чем 0,7 Мэв, оценивается [33] как $1 \cdot 10^{-4}$ квантов на один акт превращения. Его дочернего продукта Pu^{240} еще до сих пор не наблюдали из-за большой величины периода полураспада и сравнительно малых количеств Am^{240} , образуемых при бомбардировке в циклотроне.

Альфа-частиц, связанных с этой активностью, пока еще не обнаружено [2], что находится в согласии с идентификацией ее как Am^{240} , так как на основе систематики α -радиоактивности [5] для этого нечетно-нечетного ядра можно предсказать парциальный период полураспада по отношению к процессу α -распада порядка 10^3 лет. Хиггинс [33] при

попытке выделения Sm^{240} установил, что отношение числа β -распадов к числу актов электронного захвата меньше, чем $2 \cdot 10^{-5}$, что находится в согласии со значением энергии распада (табл. 97).

Америций-239. В результате первых попыток получения более легких изотопов америция опыты, проведенные в первой половине 1947 г. Сиборгом, Джеймсом и Морганом [1], показали, что облучение Pu^{239} дейтронами в 20 Мэв и Np^{237} ионами гелия в 40 Мэв приводит к образованию 12-часовой активности, которую предположительно приписали Am^{239} . Ядерными реакциями при этом были $\text{Pu}^{239} (d, 2n) \text{Am}^{239}$ и $\text{Np}^{237} (\alpha, 2n) \text{Am}^{239}$ (такое же облучение приводит к образованию 50-часовой активности Am^{240} , рассмотренной выше). Первые определения показали [1], что ветви превращения Am^{239} путем электронного захвата и α -распада составляют соответственно 99,9% и 0,1%. Эти цифры были подвергнуты проверке [2] и для ветви α -распада приводилась величина 0,01%, а в дальнейшем [33] 0,003%. Стрит, Гиорсо и Сиборг [2] приготовили Am^{239} по реакции $\text{Pu}^{239} (p, n) \text{Am}^{239}$ и подтвердили таким образом отождествление этого изотопа с Am^{239} . Они нашли, что энергия α -частиц равна 5,77 Мэв. Хиггинс [33] позднее для этой величины привел значение 5,75 Мэв.

Превращение путем электронного захвата сопровождается частично конвертированными γ -лучами [1] с энергией квантов около 0,28 Мэв и рентгеновскими K - и L -лучами, приблизительно равными между собой по интенсивности и порознь вдвое превышающими по интенсивности неконвертированное γ -излучение. Накопление продукта α -распада — 410-суточного Np^{235} еще не наблюдали из-за сравнительно большого периода полураспада и относительно малых количеств Am^{239} , которые можно получить при циклотронном облучении. По тем же причинам до сих пор не наблюдали накопления дочернего продукта электронного захвата Pu^{239} . Поскольку обычно одновременно с Am^{239} образуется другой изотоп америция, 50-часовой Am^{240} , характеристика излучения определялась в присутствии этого изотопа.

Вследствие того, что не было возможности наблюдать накопление продуктов распада, установление массового числа для изотопа с 12-часовым периодом полураспада (а также с 50-часовой активностью, рассмотренной выше) произведено до некоторой степени косвенным путем. Пришлось прибегнуть к совокупности доводов, основанных на выходе этих изотопов и на изменении выхода с изменением энергии бомбардирующих частиц. Однако такие эксперименты привели к определенным результатам, и, следовательно, массовые числа, приписываемые этим изотопам, вполне достоверны.

Америций-238. Стрит, Гиорсо и Сиборг [2] обнаружили, что бомбардировка Pu^{239} дейтронами с энергией 50 Мэв приводит к образованию активности америция с периодом полураспада 1,2 часа (помимо 12-часового Am^{239} и 50-часового Am^{240}). Более поздние исследования Хиггинса [33] показали, что эта активность отвечала смеси с Am^{237} и что период полураспада Am^{238} в действительности равен 2,1 часа. Дифференциальный счет с бериллиевыми и свинцовыми поглотителями показывает, что превращение (путем электронного захвата) сопровождается испусканием электронов конверсии и рентгеновских лучей. Поскольку эта активность образуется также с хорошим выходом [2] при энергии дейтронов 17 Мэв, массовое число полученного изотопа должно быть больше чем 237. По характеристике излучения, способу образования и периоду полураспада эта активность была приписана Am^{238} , который образуется по реакции $\text{Pu}^{239} (d, 3n) \text{Am}^{238}$.

Америций-237. Хиггинс [33] показал, что при действии дейтронов с энергией от 30 до 50 Мэв по реакции $\text{Pu}^{239}(d,4n)\text{Am}^{237}$ образуется 1,3-суточный Am^{237} , который подвергается превращению путем электронного захвата и испускания α -частиц с энергией 6,01 Мэв (около 0,005%).

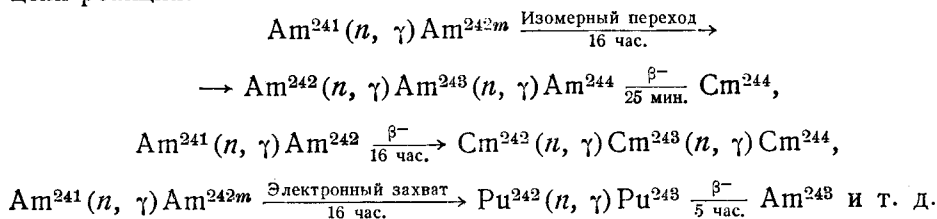
Получение в больших масштабах. Для получения америция в макроскопических количествах оказалось удачным его образование в уран-графитовых цепных реакторах. Изотоп Am^{241} накапливается из Pu^{241} , присутствующего в плутонии, полученном на такой установке с цепной реакцией, причем удельная скорость накопления этого изотопа в уране приблизительно пропорциональна кубу общей дозы нейтронного облучения урана, как и следовало ожидать в соответствии с числом процессов нейтронного захвата. Поэтому концентрация Pu^{241} в таком плутонии пропорциональна квадрату общей дозы нейтронного облучения урана в реакторе, где производится плутоний. Поскольку у Pu^{241} достаточно продолжительный период полураспада (13 лет), Am^{241} может быть извлечен из такого плутония после его выделения и очистки. Таким путем получают весомые количества Am^{241} , которые используются для получения и исследования ряда изотопов америция, кюрия и берклия с массовыми числами, большими чем 241, как это описано в других разделах этой главы. Am^{241} был также использован для исследования химии америция в макроскопических количествах, и результаты описываются в гл. 14.

КЮРИЙ

Элемент кюрий был открыт летом 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом, Джеймсом и Гиорсо [9], которые установили, что при бомбардировке плутония ионами гелия с энергией 32 Мэв на 60-дюймовом берклиевском циклотроне образуется α -излучающий изотоп Cm^{242} .

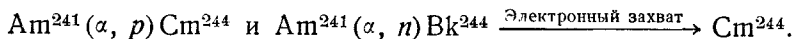
Этому элементу было присвоено наименование по тем же соображениям, что и америцию. Кюрий содержит семь $5f$ -электронов и назван в честь Пьера и Марии Кюри подобно тому, как его гомолог среди редких земель, гадолиний с семью $4f$ -электронами, назван в честь финского химика Гадолина исследователя редких земель.

Кюрий-244. Рейнольдс, Хьюлет и Стрит [34] идентифицировали Cm^{244} при масс-спектрографическом исследовании кюриевой фракции из образца америция, подвергнутого чрезвычайно интенсивному нейтронному облучению. В этом случае Cm^{244} , вероятно, образуется в результате цепи реакций:



Это, повидимому, тот же изотоп, что и обнаруженный Томпсоном [35] при бомбардировке Am^{241} ионами гелия, для которого количественный выход указывает на период полураспада ~ 10 лет. Измерения, проведенные с образцами известного изотопического состава (Томпсон, Хьюлет и Гиорсо, август 1952 г.) дали для периода полураспада значение 19 лет. Активность, замеченная Томпсоном, распадается с испусканием α -частиц с энергией 5,79 Мэв и, возможно, состоит из смеси Cm^{244} и

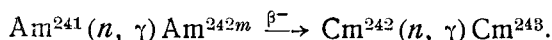
Cm^{243} (см. ниже). Cm^{244} образуется по реакциям



Азаро, Томпсон и Перльман [36] при помощи магнитного α -спектрометра, используя Cm^{244} , полученный при нейтронной бомбардировке америция, нашли значения энергии α -частиц 5,798 Мэв (75%) и 5,762 Мэв (25%), результат, типичный для четно-четных α -активных ядер.

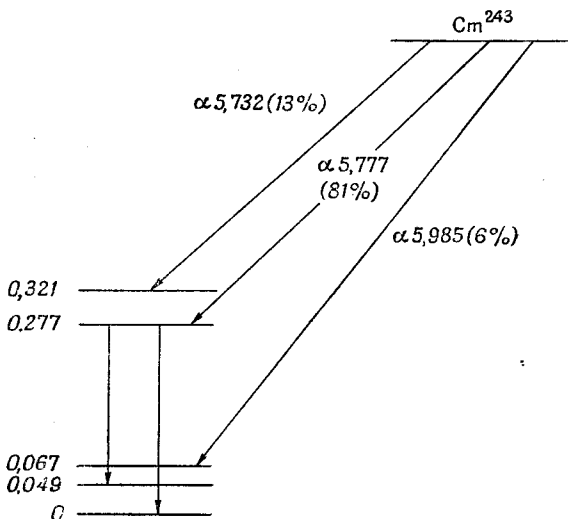
Рассмотрение систематики α -активных ядер [5] показывает, что этот изотоп должен быть устойчивым по отношению к β -распаду. Масс-спектрографические измерения Cm^{244} , подвергнутого нейтронному облучению, дают для эффективного поперечного сечения реакции $\text{Cm}^{244}(n, \gamma)\text{Cm}^{245}$ приблизительное значение $5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Скорость самопроизвольного деления $[(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10} \text{ делений на грамм в час}]$ соответствует периоду полураспада $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^7 \text{ лет}$ для этого процесса [37].

Кюри-243. Рейнольдс, Хьюлет и Стрит [34], помимо Cm^{244} , идентифицировали масс-спектрографически изотоп Cm^{243} в кюриевой фракции, выделенной из образца Am^{241} , подвергнутого сильному нейтронному облучению. Cm^{243} , вероятно, образуется в результате реакций



Изотоп Cm^{243} был также установлен экспериментально [38] как продукт распада 4,6-часового Bk^{243} (см. стр. 413).

Показано [38], что Cm^{243} , распадаясь, испускает α -частицы с энергией 5,89 Мэв (15%) и 5,79 Мэв (85%) с периодом полураспада по отношению к процессу испускания α -частиц около 100 лет; оценка произведена по выходу из измеренного количества Bk^{243} . Более точное исследование, проведенное Азаро, Томпсоном и Перльманом [36] при помощи магнитного спектрографа, привело к значениям энергии 5,985 Мэв (6%), 5,777 Мэв (81%) и 5,732 Мэв (13%), что типично для ядра с нечетным числом нуклонов. Они также обнаружили γ -лучи с энергией квантов 0,226 и 0,277 Мэв в совпадении с α -частицами с энергией 5,777 Мэв и установили более точное значение периода полураспада 35 лет [4]. Предложенная ими схема распада представлена на рис. 55.



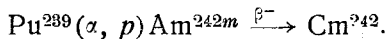
Р и с. 55. Схема распада Cm^{243} .
Энергии в миллионах электроноввольт.

Как было указано на стр. 401, трудно решить вопрос об устойчивости Cm^{243} к процессу электронного захвата. Разность масс Cm^{243} — Am^{243} меньше, чем ошибки, связанные с неточностями для замкнутого цикла энергий распада. Для периода полураспада по отношению к процессу электронного захвата установлен нижний предел 50 000 лет [39].

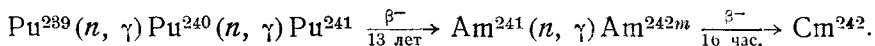
Харвей, Мосс, Танниклиф и Ханна [40] произвели некоторые предварительные измерения по образованию Cm^{243} при нейтронном облучении

Cm^{242} , которые могут быть истолкованы так, что произведение эффективного поперечного сечения реакции $\text{Cm}^{242}(n, \gamma) \text{Cm}^{243}$ и эффективного поперечного сечения деления равно $3 \cdot 10^4$ [в единицах (10^{-24} см^2)] [2], но эти результаты весьма предположительны. Масс-спектрографические измерения (Томпсон, Гиорсо и Рейнольдс, январь 1951 г.) облученного медленными нейтронами Cm^{242} дают для реакции $\text{Cm}^{242}(n, \gamma) \text{Cm}^{243}$ приближенное значение поперечного сечения около $25 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Кюри-242. Сиборг, Джеймс и Гиорсо [9], используя вначале ионы гелия с энергией 32 Мэв, установили, что в результате реакции $\text{Pu}^{239}(\alpha, n) \text{Cm}^{242}$ образуется α -излучающий изотоп Cm^{242} . Конечно, вполне возможно, что при бомбардировке этот изотоп также образуется за счет реакции



Вскоре после открытия этого метода получения указанные исследователи нашли, что Cm^{242} может быть получен в результате нейтронных реакций высокого порядка [41] при нейтронном облучении Pu^{239} :



Было установлено, что зависимость количества образующегося Cm^{242} от дозы нейтронного облучения соответствует характеру реакций. Радиоактивность, образованная в обоих случаях, оказалась тождественной по своим свойствам: распад путем испускания α -частиц с пробегом $4,74 \pm 0,1 \text{ см}$ (энергия 6,1 Мэв) с периодом полураспада 5,0 месяцев. Более позднее определение энергии α -частиц при помощи импульсного анализатора дало значение 6,08 Мэв. Дальнейшие измерения распада, проведенные Джеймсом [42], показали, что 162 ± 3 суток является более точным значением периода полураспада в согласии с последними результатами работ Ханна, Харвея и Мосса [43, 44] $162,5 \pm 2$ суток. Последнее значение является наиболее точным. Изотоп Cm^{242} получается также при помощи дейтронов с энергией 18 Мэв по реакции $\text{Am}^{241}(d, n) \text{Cm}^{242}$.

О'Келли [20], исследуя изотоп Cm^{242} при помощи β -спектрометра, обнаружил линии конверсии L, M и, возможно, N , связанные с конверсией (45%) γ -квантов с энергией 43 Кэв, в то время как Азаро, Рейнольдс и Перльман [19] при помощи α -спектрометра обнаружили α -группу (27%) с энергией примерно на 44 Кэв меньшей, чем у главной группы. Для главной группы (73%) они определили энергию $6,110 \pm \pm 0,003 \text{ Мэв}$. Рабсты, проведенные тем же методом, в дальнейшем [36] дали такие результаты: 6,110 Мэв (73,7%), 6,066 Мэв (26,3%) и 5,964 Мэв (0,035%). Бартон, Робинсон и Перльман [21] произвели измерение рентгеновских L -лучей, возникающих при конверсии соответствующих γ -квантов. Эти авторы сообщили о семи линиях, которые они смогли измерить точно. Дюнлеви и Сиборг [25] методом фотоэмульсий нашли, что около 23% α -частиц сопровождается электронами конверсии, которые соответствуют γ -квантам с энергией 45 Кэв. Очевидно, что приблизительно в 26% случаев α -переход Cm^{242} происходит к состоянию возбуждения Pu^{238} , лежащему на 44 Кэв выше основного состояния. Переход в основное состояние происходит путем испускания крайне конвертированных γ -лучей.

Массовое число, приписываемое этому активному изотопу, подтверждено тем, что продуктом распада является Pu^{238} [9] и масс-спектрографической идентификацией [34]. Все данные свидетельствуют о том, что Cm^{242} устойчив по отношению к β -распаду.

Гиорсо и Робинсон [45] заметили, что Cm^{242} подвергается самопроизвольному делению с большой скоростью ($3 \cdot 10^{10}$ актов деления на грамм в час), которая соответствует периоду полураспада $7 \cdot 10^6$ лет. Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [46] сообщили, что этот период полураспада равен $(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^6$ лет, что соответствует $2,7 \cdot 10^{10}$ актов деления на грамм в час. Измерения распада и измерения [45, 46], проведенные с Cm^{242} , подвергнутым различным дозам нейтронного облучения, показали, что эффект самопроизвольного деления нужно приписать именно этому изотопу, а не какому-нибудь более тяжелому изотопу юрия, который получается в результате реакции (n, γ).

Ханна с сотрудниками [46] и Шуэй [47] произвели предварительные измерения распределения по энергиям осколком самопроизвольного деления Cm^{242} и сообщили о двух пиках большой и малой энергии, которые мало отличаются от пиков при делении U^{235} и Pu^{239} на медленных нейтронах. Штейнберг и Гленденин [48] произвели радиохимическое исследование распределения продуктов деления и обнаружили большее отношение пика к впадине, чем это обычно имеет место при делении на медленных нейтронах. Барклей и Уайтхауз [49], измеряя совпадения между нейтронами и осколками деления, обнаружили $3,0 \pm (10 \div 15\%)$ нейтрона на один акт деления.

Гиорсо, Кеннингом и Бентли [50] сделали попытку измерения эффективного поперечного сечения деления Cm^{242} на медленных нейтронах, используя образец Cm^{242} , полученный нейтронным облучением Am^{241} . Используя юриевую фракцию, тщательно очищенную от делящихся изотопов других тяжелых элементов, они нашли для верхнего предела этого поперечника значение порядка $70 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Эти исследователи считали не исключенным, что указанный препарат содержал некоторые более тяжелые изотопы юрия, как, например, Cm^{243} , и импульсы деления могли быть вызваны этими изотопами или неполностью удаленными загрязнениями. Ханна, Харвей, Мосс и Танниклиф [7] после этого в результате своих тщательных опытов снизили этот верхний предел до $5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Как было указано выше, эффективное поперечное сечение реакции $\text{Cm}^{242} (n, \gamma) \text{Cm}^{243}$ на медленных нейтронах, повидимому, порядка $25 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ (Томпсон, Гиорсо и Рейнольдс).

Кюри-241. Облучение [9] Pu^{239} ионами гелия с энергией 40 Мэв привело к образованию активности, испускающей рентгеновские лучи, распадающейся с периодом полураспада около 55 суток и предположительно приписанной изотопу Cm^{241} , образующемуся по реакции $\text{Pu}^{239} (\alpha, 2n) \text{Cm}^{241}$. Рентгеновские лучи указывают, что превращение происходит путем электронного захвата. Однако Хиггинс и Стрит [51] установили, что в действительности Cm^{241} распадается с периодом полураспада 35 ± 2 суток путем электронного захвата и испускания α -частиц (энергия $5,89 \pm 0,03 \text{ Мэв}$), причем отношение ветвей электронного захвата к α -распаду приблизительно равно 400. Они ограничили энергию бомбардирующих частиц значениями, при которых могут происходить лишь реакции (α, n) и ($\alpha, 2n$) ($26\text{--}28 \text{ Мэв}$), и, следовательно, смогли приписать Cm^{241} химически идентифицированную активность. Энергия α -частиц, которая наблюдалась повидимому, относится к короткопробежной группе, так как на базе систематики α -радиоактивности [5] можно ожидать, что энергия α -частиц, соответствующая переходу в основное состояние, будет находиться между энергиями α -распада Cm^{240} ($6,26 \text{ Мэв}$) и Cm^{242} ($6,11 \text{ Мэв}$). Эти исследователи также получили Cm^{241} по реакции $\text{Am}^{241} (p, n) \text{Cm}^{241}$.

Кюри-240. Второй изотоп юрия был открыт [9] в начале 1945 г. в результате бомбардировки Pu^{239} ионами гелия большей энергии, а

именно 40 Мэв, вместо 32 Мэв. При этих условиях, помимо Cm^{242} , получался изотоп Cm^{240} по реакции $\text{Pu}^{239} (\alpha, 3n) \text{Cm}^{240}$. Было установлено, что этот изотоп, испуская α -частицы с пробегом $4,95 \pm 0,1$ см (энергия 6,3 Мэв), распадается с периодом полураспада $26,8 \pm 0,3$ суток. Измеренное значение периода полураспада по отношению к самопроизвольному делению равно $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^6$ лет, что соответствует $(1,0 \pm \pm 0,2) \cdot 10^{11}$ актов деления на грамм в час [37].

Накопление продукта распада Pu^{236} , радиоактивные свойства которого и приписанное ему значение массового числа были достоверно установлены [52], подтвердили правильность идентификации этой активности с Cm^{240} [9].

Как можно видеть по энергии распада (табл. 97), Cm^{240} либо устойчив к β -распаду, либо очень близок к устойчивому состоянию. Недавно Хиггинс и Стрит [53] установили значение 0,5% для верхнего предела отношения ветвей захвата электрона к α -распаду Cm^{240} . Они получили Cm^{240} по реакции $\text{Pu}^{239} (\alpha, 3n) \text{Cm}^{240}$ и не обнаружили измеримых количеств Am^{240} (продукт электронного захвата) в америциевой фракции, выделенной из кюрия через семь дней после бомбардировки. При этом исследовании было установлено, что энергия α -частиц равна 6,26 Мэв [33]. Прежние данные [9] о возможном наличии заметной доли электронов конверсии и рентгеновских лучей, связанных с распадом Cm^{240} , объясняются в последующей работе Хиггинса и Стрита [51], которые показали, что они связаны с 35-суточным Cm^{241} , а не с 26,8-суточным Cm^{240} .

Кюрий-239. Имеются данные [33] о существовании Cm^{239} , который превращается путем электронного захвата с периодом полураспада около 3 час. Он образуется при бомбардировке Pu^{239} ионами гелия с энергией 70—80 Мэв, согласно реакции $\text{Pu}^{239} (\alpha, 4n) \text{Cm}^{239}$, и был идентифицирован по накоплению 12-часового дочернего продукта Am^{239} .

Кюрий-238. Стрит и его сотрудники (октябрь 1948 г.) при бомбардировке Pu^{239} ионами гелия обнаружили 2,5-часовую активность кюрия. Данную активность с энергией α -частиц 6,50 Мэв они приписали Cm^{238} , образуемому по реакции $\text{Pu}^{239} (\alpha, 5n) \text{Cm}^{238}$. Этот изотоп подвергается превращению путем электронного захвата, и Карром и Хиггинсом показано, что нижний предел для ветви α -распада составляет приблизительно 10%.

Получение в больших масштабах. Как было указано в гл. 7, заметные количества Cm^{242} получают в урановых цепных реакторах. Интенсивное нейтронное облучение выделенного Am^{241} представляет собой удобный способ получения макроскопических количеств кюрия. Эффективное поперечное сечение Am^{241} для медленных нейтронов при образовании короткоживущего Am^{242m} , как было указано (стр. 400 и 402), имеет сравнительно большое значение, а именно от $300 \cdot 10^{-24}$ см² до $900 \cdot 10^{-24}$ см², что делает возможным превращение заметной части америкии в кюрий, а это привело к выделению значительных количеств Cm^{242} (содержащего некоторые более тяжелые изотопы кюрия). В конце 1946 г. был выделен приблизительно 50%-ный кюрий [54], но в чистом виде он выделен лишь в августе 1947 г. Вернером и Перльманом [55].

БЕРКЛИЙ

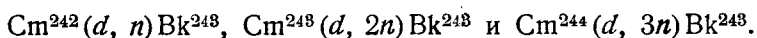
Элемент берклий открыт в декабре 1949 г. Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом [56] в Калифорнийском университете в виде изотопа Bk^{243} , полученного при облучении Am^{241} ионами гелия с энергией 35 Мэв по реакции $\text{Am}^{241} (\alpha, 2n) \text{Bk}^{243}$.

Наименование этому элементу было присвоено в соответствии с его химическими свойствами, аналогично тому, как это было сделано для америция и кюрия. Это наименование было дано в честь города Беркли, подобно тому как его химический гомолог был назван тербием (порядковый номер 65) в честь шведского города Иттерби, где впервые были обнаружены редкие земли.

Берклий-245. Хьюлет, Томпсон, Гиорсо и Стрит [57] в начале 1951 г. идентифицировали изотоп Bk^{245} , получающийся при бомбардировке на циклотроне дейтронами с энергией 18 Мэв и ионами гелия с энергией 35 Мэв ранее облученного нейтронами Cm^{242} (содержащего Cm^{243} и Cm^{244}) в результате реакций $\text{Cm}^{244} (d, n) \text{Bk}^{245}$ и $\text{Cm}^{242} (\alpha, p) \text{Bk}^{245}$. Период полураспада $4,95 \pm 0,1$ суток обусловлен главным образом электронным захватом при наличии ветви α -распада около 0,1%. Энергия α -частиц равна $6,33 \pm 0,05$ Мэв (около 18%), $6,15 \pm 0,05$ Мэв (около 48%) и $5,90 \pm 0,05$ Мэв (около 34%). Массовое число приписано этому изотопу на основе реакций, при которых он получается, и предсказанных свойств Bk^{245} . Если принять, что этому изотопу приписано правильное значение для массового числа, наблюдения над продуктом его распада Cm^{245} ($5,34 \pm 0,05$ Мэв, α) [39] показывают, что последний должен иметь период полураспада 26 000 лет по отношению к процессу α -распада.

Берклий-244. При проведении исследований [57], описанных выше, были получены доказательства существования изотопа Bk^{244} , подвергающегося электронному захвату с периодом полураспада 5 час. [39].

Берклий-243. Томпсон, Гиорсо и Сиборг [38, 56] предположительно приписали Bk^{243} 4,6-часовую активность берклия, полученную ими при бомбардировке америция ионами гелия с энергией 35 Мэв. Реакция образования этого изотопа: $\text{Am}^{241} (\alpha, 2n) \text{Bk}^{243}$. Распад Bk^{243} происходит главным образом в виде электронного захвата, а ветвь α -распада составляет 0,1%, что соответствует большой степени запрета для этого нечетно-четного ядра. Измерения энергии α -частиц [38] дали такие значения: 6,72 Мэв (30%), 6,55 Мэв (53%) и 6,20 Мэв (17%). Этот изотоп был также получен [57] путем бомбардировки дейтронами с энергией 18 Мэв облученного нейтронами Cm^{242} (содержащего Cm^{243} и Cm^{244}) в соответствии с реакциями



КАЛИФОРНИЙ

Элемент калифорний был открыт Томпсоном, Стритом, Гиорсо и Сиборгом [58] в феврале 1950 г. в Калифорнийском университете. Этот элемент в виде изотопа Cf^{244} был получен облучением Cm^{242} ионами гелия с энергией 35 Мэв по реакции $\text{Cm}^{242} (\alpha, 2n) \text{Cf}^{244}$.

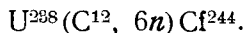
Этому элементу наименование было присвоено в честь университета и штата, где были проведены указанные исследования. В выбранном таким образом наименовании не отражается то обстоятельство, что в соответствии с экспериментальными данными элемент 98 является гомологом диспрозия (порядковый номер 66), тогда как в случае америция, кюрия и берклия названия показывают, что эти элементы являются химическими гомологами соответственно европия, гадолиния и тербия.

Калифорний-246. После распада α -излучающего Cf^{244} (см. ниже), полученного при бомбардировке урана ионами углерода, Гиорсо,

Томпсон, Стрит и Сиборг [59] нашли в первых экспериментах α -активность порядка 5 распадов в минуту с энергией $6,75 \pm 0,05$ Мэв. Эта активность, которую по ионообменным исследованиям нужно отнести к какому-нибудь изотопу калифорния, убывает с периодом полураспада около 35 час. На основе рассмотрения систематики α -радиоактивности [5] эти исследователи приписали 35-часовую активность Cf^{246} , который образуется по реакции $\text{U}^{238} (\text{C}^{12}, 4n) \text{Cf}^{246}$. Рассмотрение поверхности энергии указывает, что этот изотоп должен быть близок к устойчивому состоянию по отношению к β -распаду. В последующих экспериментах [57] оказалось возможным получать по этой реакции значительно большие количества Cf^{246} и подтвердить приписанное ему массовое число путем отделения и идентификации продукта его распада Sm^{242} ; приведено также более точное значение для его периода полураспада $35,7 \pm 0,5$ час. Изотоп Cf^{246} был также получен [57] путем бомбардировки ионами гелия с энергией 35 Мэв облученного нейтронами Sm^{242} (содержащего Sm^{243} и Sm^{244}), согласно реакциям $\text{Sm}^{243} (\alpha, n) \text{Cf}^{246}$ и $\text{Sm}^{244} (\alpha, 2n) \text{Cf}^{246}$. Скорость самопроизвольного деления соответствует [60] периоду полураспада для этого процесса 2100 ± 300 лет.

Калифорний-244. Активность калифорния с периодом полураспада 45 мин., которому в настоящее время приписывается массовое число 244, впервые наблюдали Томпсон, Стрит, Гиорсо и Сиборг [58, 61], как результат реакции $\text{Sm}^{242} (\alpha, 2n) \text{Cf}^{244}$, идущей при бомбардировке кюрия ионами гелия с энергией 35 Мэв. Распад кюрия происходит путем испускания α -частиц с энергией $7,15 \pm 0,05$ Мэв. Однако этот изотоп, несомненно, также неустойчив по отношению к процессу электронного захвата.

Альфа-частицы Cf^{244} были также обнаружены [59] в результате бомбардировки природного урана ионами углерода в берклиевском 60-дюймовом циклотроне. В этом случае происходит реакция



ЛИТЕРАТУРА

1. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O., Paper 22.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
2. Street K. Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **79**, 530 (1950).
3. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Reynolds F. L., Report UCRL-956, Nov. 6, 1950; Phys. Rev., **84**, 165 (1951).
4. Asaro F., Perlman I., частное сообщение, Nov. 1952; Asaro F., Ph. D. thesis, University of California, June 1953; Report UCRL-2180, May 1953.
5. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **77**, 26 (1950).
6. Street K., Jr., Ghiorso A., Thompson S. G., Phys. Rev., **85**, 135 (1952).
7. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., Phys. Rev., **81**, 893 (1951).
8. O'Kelley G. D., Crane W. W. T., Barton G. W., Jr., Perlman I., Phys. Rev., **80**, 293 (1950).
9. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A., Paper 22.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
10. Manning W. M., Asprey L. B., Paper 22.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
11. Harvey B. G., Moss N., Report CRR-427, Dec. 1949.
12. Keenan T. K., Penneman R. A., McInteer B. B., Phys. Rev., **87**, 204 (1952).
13. Grunlund J. M., Harvey B. G., Moss N., Yaffe L., Phys. Rev., **78**, 69 (1950).
14. Hoff R. W., Ph. D. thesis, University of California, Sept. 1953; Report UCRL-2325, Sept., 1943.
15. Cunningham B. B., Ghiorso A., Report RL-4.5.51, Dec. 14, 1946.

16. Manning W. M., Asprey L. B., Report CS-3471, March 1946.
17. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Phys. Rev., **81**, 486 (1951).
18. Thiel W., Jaffey A. H., Report ANL-4370, Nov. 23, 1949.
19. Asaro F., Reynolds F. L., Perlman I., Phys. Rev., **85**, 758; **87**, 277 (1952).
20. O'Kelley G. D., Ph. D. thesis, University of California, June 1951; Report UCRL-1243, May 1951.
21. Barton G. W., Jr., Robinson H. P., Perlman I., Phys. Rev., **81**, 208 (1951).
22. Browne C. I., Perlman I., Phys. Rev., **85**, 758 (1952); Browne C. I., Ph. D. thesis, University of California, June 1952; Report UCRL-1764, June 1952; неопубликованные данные, 1952.
23. Beling J. K., Newton J. O., Rose B., Phys. Rev., **86**, 797 (1952); Phys. Rev., **89**, 1157 (1953).
24. Beling J. K., Newton J. O., Rose B., Phys. Rev., **87**, 670 (1952).
25. Dunlavey D. C., Seaborg G. T., Phys. Rev., **87**, 165 (1952).
26. Cunningham B. B., Paper 19.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
27. Cunningham B. B., Asprey L. B., Reports UCRL-810, July 20, 1950; AECD-2946, July 20, 1950.
28. Harvey B. G., Phys. Rev., **85**, 482 (1952).
29. Bartlett A. A., Swinehart D. W., Report LA-327, July 11, 1945.
30. Cunningham B. B., Ghiorso A., Reports ANL-4045, Sept. 29, 1947; UCRL-1060, Dec. 21, 1950; Phys. Rev., **82**, 558 (1951).
31. Segrè E., Report LADC-975, May 8, 1951; Phys. Rev., **86**, 21 (1952).
32. James R. A., Thompson S. G., Hopkins H. H., Jr., Paper 22.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
33. Higgins G. H., Ph. D. thesis, University of California, June 1952; Report UCRL-1796, 1952.
34. Reynolds F. L., Hulet E. K., Street K., Jr., Phys. Rev., **80**, 467 (1950).
35. Thompson S. G., Ph. D. thesis, University of California, 1948.
36. Asaro F., Thompson S. G., Perlman I., Phys. Rev., в печати (1953).
37. Ghiorso A., Higgins G. H., Larsh A. E., Seaborg G. T., Thompson S. G., Phys. Rev., **87**, 163 (1952).
38. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
39. Hulet E. K., Ph. D. thesis, University of California, Aug. 1953; Report UCRL-2283, Aug. 1953.
40. Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., Hanna G. C., Report PR-P-2, July 1949.
41. Ghiorso A., James R. A., Morgan L. O., Seaborg G. T., Phys. Rev., **73**, 472 (1950).
42. James R. A., Report MB-IP-247, Jan. 7, 1948.
43. Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., Hanna G. C., Report PR-P-6, March 1950.
44. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Phys. Rev., **78**, 617 (1950).
45. Ghiorso A., Robinson H. P., Report BC-84, Oct. 14, 1947.
46. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., Phys. Rev., **81**, 466 (1951).
47. Shuey R. L., Report UCRL-959, Oct. 18, 1950.
48. Steinberg E. P., Glendenin L. E., Phys. Rev., готовится к печати (1953).
49. Barclay F. R., Whitehouse W. J., Proc. Roy. Soc., London, **A66**, 447 (1953).
50. Ghiorso A., Cunningham B. B., Bentley W. C., Report RL-4.5.54, March 11, 1947.
51. Higgins G. H., Street K., Jr., Report UCRL-1054, Nov. 1950; Phys. Rev., **86**, 252 (1952).
52. James R. A., Florin A. E., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 22.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
53. Higgins G. H., Street K., Jr., Report UCRL-769, June 30, 1950; Phys. Rev., **86**, 252 (1952).
54. Werner L. B., Perlman I., Report RL-4.5.49, Oct. 10, 1946.
55. Werner L. B., Perlman I., Report BC-80, Sept. 16, 1947; Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
56. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **77**, 838 (1949).

57. Hulet E. K., Thompson S. G., Ghiorso A., Street K., Jr., Phys. Rev., **84**, 366 (1951).
58. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **78**, 298 (1950).
59. Ghiorso A., Thompson S. G., Street K., Jr., Seaborg G. T., Phys. Rev., **81**, 154 (1951).
60. Hulet E. K., Thompson S. G., Ghiorso A., Report UCRL-2005, Nov. 1952; Phys. Rev., **89**, 878 (1953).
61. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 790 (1950).

Глава 14

ХИМИЯ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. ПЕРЛЬМАН, К. СТРИТ (мл.)

ВВЕДЕНИЕ

Объединение в этой книге четырех трансплутониевых элементов в одну группу призведено лишь ради удобства и не означает, что по каким-либо основным химическим свойствам они отличаются от соседних с ними элементов. В гл. 17 подробно обсуждается представление о том, что элементы с порядковыми номерами выше порядкового номера актиния (элемент 89) составляют семейство переходных элементов, в котором заполнение электронами подгруппы $5f$ является доминирующим признаком. Для четырех трансплутониевых элементов характерно достаточное упрочнение подгруппы $5f$, и по общему для них химическому поведению в растворах они более явно, чем их непосредственные предшественники, напоминают редкие земли. В этом отношении у указанных элементов обнаруживается друг с другом более близкое сходство, чем с предшествующими членами семейства. Однако ниже будет показано, что даже в водных растворах и, более очевидно, в безводном состоянии наблюдаемое изменение свойств от элемента к элементу согласуется с тем, которое ожидалось для этого семейства; его члены с порядковыми номерами от 95 до 98 подтверждают общую закономерность и могут служить примером для характеристики всего семейства.

АМЕРИЦИИ

Источники америция. Америций, подобно всем другим искусственным элементам, впервые был идентифицирован радиохимическими методами на индикаторных количествах. Было установлено, что плутоний-239 при облучении потоком нейтронов высокой интенсивности претерпевает последовательные превращения с захватом нейтронов [1] и переходит в β -активный Pu^{241} . Из такого сильно облученного плутония Сиборгу, Джеймсу и Моргану [2] удалось выделить α -излучатель и доказать, что это дочерний продукт Pu^{241} и изотоп нового 95 элемента; они предложили для него название америций.

Изотоп Am^{241} имеет период полураспада 470 лет (см. гл. 13), и на нем были выполнены практически все до настоящего времени проведенные химические исследования этого элемента. Работая с большими количествами плутония, Кеннингом [3] выделил весомые количества америция. С того времени были получены значительные количества этого элемента, которые использовались для измерений, требующих наличия элемента в чистом виде или в макроконцентрациях.

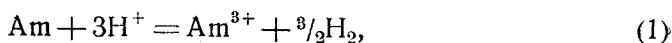
В настоящее время известно много других изотопов америция (см. гл. 13); поскольку их использование в химических исследованиях ограничено, они не будут рассматриваться в этой главе. Некоторый интерес в будущем представит Am^{243} , который имеет больший период полураспада [4], чем Am^{241} , и поэтому с ним легче будет работать в

макроскопических количествах. Однако до настоящего времени существенных количеств этого изотопа не получено.

Степени окисления. В этом разделе степени окисления америция рассматриваются с точки зрения их устойчивости; получение и свойства соединений америция в различных валентных состояниях описываются в следующих разделах.

Металлическое состояние. Америций является элементом с основными свойствами, подобно другим актинидам, и восстановление его соединений до металла может быть достигнуто только в безводном состоянии посредством таких сильных восстановителей, как щелочные и щелочноземельные металлы. Практически это достигается восстановлением AmF_3 барием [5].

Были проведены два независимых определения теплоты растворения металлического америция в разбавленной соляной кислоте, которые дали такие результаты: -160 ± 4 ккал [5] и $-162,3 \pm 2,7$ ккал [6]. На основании этих определений Лор и Кеннингем [6], сделав по аналогии с плутонием определенные предположения относительно энтропии реакции, вычислили стандартный потенциал реакции



который оказался равным $2,36 \pm 0,04$ в*. Это значение лежит внутри интервала подобных значений для более легких редкоземельных элементов.

Степени окисления в водных растворах. Наиболее устойчивой формой америция в водном растворе является Am^{3+} . При особых условиях могут быть достигнуты состояния Am(V) и Am(VI) , в которых америций, вероятно, принимает форму AmO_2^+ и AmO_2^{2+} . Явных доказательств существования Am(II) и Am(IV) в водном растворе не получено.

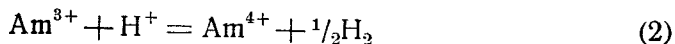
Как уже отмечалось, теплота растворения металлического америция в разбавленной соляной кислоте (1,5 М) была определена [5, 6] при 298°K . Значение $-162,3 \pm 2,7$ ккал было исправлено на бесконечное разведение соляной кислоты, и при использовании других термодинамических данных теплота образования Am_{aq}^{3+} по вычислению оказалась равной $-163,2 \pm 2,7$ ккал [6]. Лор и Кеннингем [6] определили также теплоты растворения металлических лантана и празеодима при подобных условиях и для бесконечного разведения кислоты получили соответственно значения $-167,0 \pm 1,4$ и $-165,3 \pm 2,3$ ккал. Они также оценили энтропию образования трехвалентных ионов и на основании всех этих данных пришли к выводу, что металлический америций примерно так же электроположителен, как наиболее легкие редкоземельные элементы, и более электроположителен, чем плутоний.

Кеннингем и Эспри [8] считают потенциал пары $\text{Am}^{3+} = \text{Am}^{4+} + e^-$ более отрицательным чем $-2,0$ в. Основанием для такой оценки служит то, что Am(III) не удается окислить персульфатом до Am(IV) в 1 М H_2SO_4 . Более ранние работы [9] с индикаторными концентрациями америция, в которых применялись разнообразные окислители, не дали убедительных доказательств окисления Am(III) до Am(IV) , хотя при некоторых условиях частичное окисление, повидимому, все же происходило. Эти опыты имеют ограниченный интерес, поскольку из них нельзя вывести окислительных потенциалов и поскольку процент окисления

* При использовании исправленного значения энтропии Pu^{3+} (-39 э. е.), данного Латимером [7], потенциал этой реакции получается равным $2,32 \pm 0,04$ в.

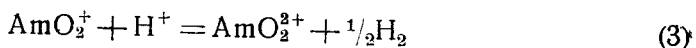
получается недостаточным, чтобы послужить основой аналитического определения или разделения.

Более ценные сведения относительно пары $\text{Am(III)}-\text{Am(IV)}$ были получены путем термодинамических измерений. Теплота растворения AmO_2 в 6,0 М HNO_3 при 25°, включая теплоту происходящего при этом восстановления, оказалось равной $-30,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ [10]. На основании некоторых допущений и при использовании отобранных данных для аналогичных реакций других элементов теплота реакции



по вычислению равна $47,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значение энтропии реакции выведено частично путем вычисления, частично путем оценки, и по нему, а также по теплоте реакции вычислен потенциал реакции (2), равный $-2,4 \pm 0,2 \text{ в}$ [10].

Потенциал реакции



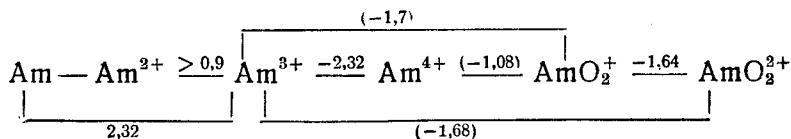
измерен потенциометрически в растворе хлорной кислоты и равен $-1,64 \pm 0,02 \text{ в}$ [11]. При написании реакции использованы ионы, существование которых наиболее вероятно. Пеннемен и Эспри [11] получили то же значение потенциала, измеряя равновесные концентрации четырех ионов $[\text{Am(V)}, \text{Am(VI)}, \text{Ce(III)} \text{ и } \text{Ce(IV)}]$ и используя известное значение потенциала пары $\text{Ce(III)}-\text{Ce(IV)}$.

Окисление Am(III) до Am(VI) оказалось возможным [13] при использовании сильных окислителей. На основании определения потенциала раствора америция в 6 М HClO_4 в присутствии смеси трех- и четырехвалентного церия при нагревании предварительное значение потенциала пары $\text{Am(III)}-\text{Am(VI)}$ было положено равным $-1,8 \pm 0,15 \text{ в}$ [12]. В нижеприведенной диаграмме значение потенциала этой пары принято равным $-1,68 \text{ в}$, что сделано для приведения в согласие известного факта диспропорционирования америция(V) [11, 13, 14] со значениями других более точно измеренных потенциалов.

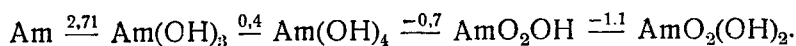
Ранее делались попытки восстановить Am(III) до Am(II) в индикаторных концентрациях с применением металлического бария, а также амальгамы натрия и цинка [9]. Восстановление барием пытались провести в концентрированном солянокислом растворе, из которого осаждался бы хлорид бария. При этом были получены данные, доказывающие частичное восстановление и захват америция. Подобно этому Am(III) , по-видимому, частично восстанавливается амальгамой натрия, о чем судили по захвату америция сульфатом Eu(II) . Восстановления америция амальгамой цинка не обнаружено. Из этих данных нельзя определить потенциал пары $\text{Am(II)}-\text{Am(III)}$, можно только сказать, что он более положителен, чем потенциал цинковой амальгамы, равный 0,76 в. Кеннингем и Эспри [8] пытались восстановить Am^{3+} на капельном ртутном электроде полярографа и не смогли обнаружить волны восстановления ранее волны, соответствующей водородным ионам. Это означает, что потенциал пары $\text{Am(II)}-\text{Am(III)}$ более положителен, чем 0,9 в.

Окислительные потенциалы америция в водных растворах сопоставлены на нижеследующей диаграмме. Потенциалы пар $\text{Am(IV)}-\text{Am(V)}$ и $\text{Am(III)}-\text{Am(V)}$ вычислены по другим потенциалам. Потенциал пары $\text{Am(III)}-\text{Am(VI)}$ оценен как описано выше.

Потенциалы в кислом растворе:



Потенциалы в щелочном растворе [7]:



Степени окисления в безводных системах. При нормальных атмосферных условиях устойчивым окислом америция [8] является AmO_2 , имеющий структуру флюорита [15]. Легкое достижение америцием четырехвалентного состояния при образовании окислов обусловлено, повидимому, большой устойчивостью решетки типа флюорита. Двухокись америция можно получить, нагревая гидратированную полуторную окись или оксалат $\text{Am}(\text{III})$ на воздухе при температуре, обеспечивающей заметную скорость их разложения. Парциальное давление кислорода над AmO_2 становится заметным только после достижения температур выше 1000° [16]. Черную двухокись америция можно восстановить до красно-оранжевой полуторной окиси нагреванием в атмосфере водорода [10, 16]. Нет убедительных доказательств существования других окислов америция, помимо полуторной окиси и двухокиси.

При действии на нептуний и плутоний смесью кислорода и фтористого водорода при повышенных температурах (приблизительно при 650°) получаются тетрафториды этих металлов. При подобной обработке америция [17] образуется AmF_3 . В присутствии фтора AmF_3 превращается [18] в AmF_4 . Нельзя ожидать, чтобы были устойчивы другие тетрагалогениды америция, особенно если принять во внимание невозможность получения подобных соединений плутония. Трихлорид, трибромид и триодид америция были получены Фридом [17].

Америций и его безводные соединения. Металлический америций. Вестрам и Эринг [5] получили металлический америций в количестве меньше миллиграмма восстановлением AmF_3 металлическим барием. Светлорозовый трифторид америция был получен пропусканием фтористого водорода или смеси кислорода с фтористым водородом над AmO_2 при 650° . Шарики трифторида америция восстанавливали парами бария в тигле из окиси бериллия в приборе, первоначально откачанном до глубокого вакуума. Температура восстановления была от 1000 до 1200° .

Металл, полученный таким путем, серебристо-белый (светлее чем уран и нептуний) и более ковкий, чем уран и нептуний, полученные аналогичным методом. В сухом воздухе при комнатной температуре поверхность металла медленно тускнеет.

При растворении в разбавленной соляной кислоте на моль америция выделяется около полутора молей водорода (ошибка определения составляет $\pm 10\%$). Спектральный анализ металла показал отсутствие загрязнений барием или бериллием.

Плотность америция, определенная при помощи микропикнометра, равна $11,7 \pm 0,3 \text{ г/см}^3$. Это значение намного меньше плотности предшественников америция (например, урана и нептуния), и в этом, как и в других особенностях, повидимому, проявляется такое же отношение америция к актинидам, какое существует у его редкоземельного гомолога, европия, к лантанидам.

Вестрам и Эринг [5] пытались определить точку плавления металлического америция, применяя методику, дававшую отчетливые и надежные результаты для других металлов. У исследованных образцов металлического америция обнаружены некоторые признаки размягчения при 850° , но полное плавление достигнуто лишь при 1200° .

Гидрид америция. Вестрам и Эринг [5] превратили в гидрид шарик металлического америция весом около 40 мг, нагревая его до 50° при давлении водорода в 1 атм. Кусок металла обратился в объемистый черный порошок, состав которого, судя по количеству поглощенного водорода, соответствовал формуле $\text{AmH}_{2,7}$ (с ошибкой $\pm 10\%$).

Окислы америция. Состав черного оксида америция почти точно соответствует формуле AmO_2 . Эспри и Кеннингем [16] обработали окись америция водородом при 750° и по рентгенограмме полученного продукта заключили, что в результате реакции происходит полное восстановление до Am_2O_3 . Затем они ввели в систему кислород и измерили количество газа, поглощаемого при комнатной температуре. Из данных опыта вычислено отношение кислорода к америцию в высшем окисле, которое оказалось равным $1,98 \pm 0,02$. Высший окисел AmO_2 при температуре ниже 1000° заметно не разлагается. Зависимость давления кислорода над окисью америция от температуры до 1660° показана на рис. 56. Своеобразную форму полученной кривой трудно истолковать образованием твердых растворов или другими фазовыми превращениями.

Структура AmO_2 была определена Захариазеном [15] по рентгенографическим данным. Он установил, что двуокись америция имеет структуру типа флюорита, подобную структуре UO_2 , NpO_2 и PuO_2 (параметр решетки $a = 5,388 \pm 0,003 \text{ \AA}$) *. В более поздней работе Темплтона и Даубена [19] для a приводится значение, равное $5,383 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Рентгенографический анализ образца оранжево-красной полуторной окиси америция показал [19], что она имеет кубическую структуру полуторных окислов редких земель с параметром решетки $a = 11,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Хотя многие полуторные окислы редких земель имеют кубическую структуру (модификация C), в семействе актинидов Am_2O_3 является первым окислом, обладающим такой структурой. Например, полуторный окисел актиния изоструктурен с полуторным окислом лантана, и оба они имеют

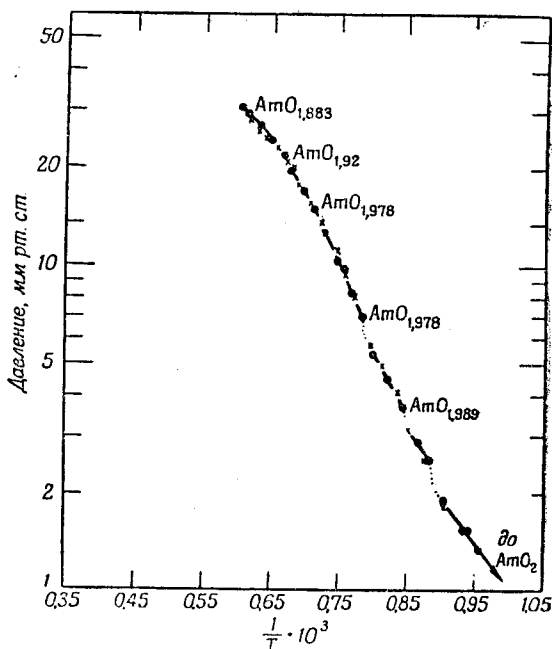


Рис. 56. Разложение двуокиси америция [16].

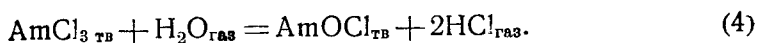
● — нагревание, × — охлаждение.

* Переведено в ангстремы из единиц кХ, в которых это значение выражено в оригинальной работе.

гексагональную кристаллическую решетку (модификация А), тогда как америций изоструктурен с одним из последующих редкоземельных элементов — европием. Впоследствии и для Am_2O_3 была получена модификация А (Карнилья, Кеннингем и Даубен), для которой были определены нижеследующие параметры решетки [19]: $a = 3,817 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $c = 5,971 \pm 0,010 \text{ \AA}$.

Галогениды америция. Трихлорид америция был получен обработкой AmO_2 при температуре от 800° четыреххлористым углеродом [17] или хлористым водородом [20]. Кристаллы AmCl_3 имеют такую же гексагональную структуру, как и соответствующие соединения урана, нептуния и плутония. Параметры решетки [22] для него: $a_1 = 7,38 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $a_3 = 4,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Гидролиз америция в парообразной фазе изучался Бройдо и Кеннингемом [20], а также Кохом и Кеннингемом [21], которые определили зависимость константы равновесия реакции (4) от температуры:



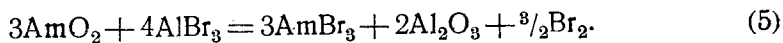
Термодинамические характеристики для этой реакции:

$$\Delta F_{785}^0 = -4,06 \text{ ккал}, \Delta S_{785} = +30,6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1},$$

$$\Delta S_{298} = +33,3 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}, \Delta H_{785}^0 = +20,01 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1},$$

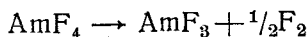
$\Delta H_{298}^0 = +21,38 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следует также отметить, что значение ΔH_{298}^0 для гидролиза AmCl_3 на $0,7 \text{ ккал}$ менее положительно [21], чем для PuCl_3 . Это совпадает с аналогичной тенденцией для редкоземельных элементов, проявляющейся в связи с уменьшением ионных радиусов. Теплота образования ΔH_{298} для $\text{AmOCl}_{\text{тв}}$ по вычислению равна $-243,6 \pm 2,7 \text{ ккал}$.

Трибромид америция был получен Фридом [17] при взаимодействии AmO_2 с AlBr_3 , вероятно, согласно реакции



Реакцию проводили при 500° в запаянной трубке, игравшей роль микробомбы. Продукты взаимодействия разделяли возгонкой в вакууме, и белый порошок AmBr_3 идентифицировали рентгенографически [23]. Трибромид америция изоморфен с PuBr_3 . Триодид америция получали [17] по реакции, аналогичной только что описанной. Он оказался [23] желтоватым соединением, изоструктурным с PuJ_3 .

Уже отмечалось, что при обработке AmO_2 смесью фтористого водорода с кислородом получается AmF_3 , а не тетрафторид, образуемый в подобных условиях нептунием и плутонием [17]. Трифторид америция получен также взаимодействием AmO_2 с фтористым водородом при 650° [5]. По оценке Эринга, Кеннингема и Лора [10], для реакции



$\Delta F_{298} = +10,5 \text{ ккал}$, и, принимая изменение энтропии для этой реакции равным изменению энтропии для соответствующей реакции плутония, т. е. 15 э. е. , находят, что ΔF_{1000} для диссоциации AmF_4 должно быть близким к нулю. Как следствие этого, представляется возможным получить AmF_4 при температурах ниже 1000° K и определить константу равновесия реакции при более высоких температурах. Об этой реакции сообщают Эспри и Пеннемен [18].

Для параметров решетки тригалогенидов америция, обладающих гексагональной структурой, опубликованы следующие значения (переведены из единиц кХ в ангстремы):

	a_1	a_2	Литература
AmF_3^*	$4,067 \pm 0,001$	$7,225 \pm 0,002$	19
AmCl_3	$7,38 \pm 0,01$	$4,25 \pm 0,01$	22

Трибромид и триодид америция кристаллизуются в ромбической системе:

	a_1	a_2	a_3	Литература
AmBr_3	$12,6 \pm 0,1$	$4,11 \pm 0,04$	$9,12 \pm 0,05$	23
AmI_3	$14,0 \pm 0,1$	$4,31 \pm 0,05$	$9,9 \pm 0,1$	23

Оксихлорид AmOCl дает диффракционную картину, соответствующую структуре PbFCl с тетрагональной элементарной ячейкой: $a = 4,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 6,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [19].

Сульфид америция. Элементы типа нептуния при взаимодействии двуокиси со смесью сероводорода и сероуглерода образуют MOS и M_2S_3 . При обработке AmO_2 указанной смесью приблизительно при 1500° получается продукт [17], дающий рентгенограмму [23], подобную рентгенограмме La_2S_3 .

Химия америция в растворах. Трехвалентный америций. Америций в водной среде (за исключением сильно окислительных условий) существует в трехвалентном состоянии с характерной светлорозовой окраской. Растворимость его соединений очень близка к растворимости соединений актиния и трехвалентных редкоземельных элементов. Трифторид является наиболее характерным нерастворимым соединением америция, для индикаторных количеств которого хорошим носителем является LaF_3 . Частичное отделение лантана от индикаторных количеств америция может быть достигнуто осаждением лантана кремнефтористоводородной кислотой, используемой в качестве источника ионов фтора [9]. Этот метод является, повидимому, методом группового разделения трехвалентных ионов актинидов и редкоземельных элементов и отражает различия в растворимости фторидов или, что более вероятно, различия в устойчивости комплексных ионов. При оптимальных условиях этим методом можно осадить 90% присутствующего количества редких земель, оставляя 90% америция или кюрия в растворе.

Оксалат америция также трудно растворим в разбавленных кислотах, но количественных данных о его растворимости не опубликовано. Получен чистый твердый оксалат [10] и изучены условия, при которых оксалат лантана может быть использован в качестве носителя для индикаторных количеств америция [9]. В отношении комплексообразования с оксалатными ионами (при высоких значениях pH) америций (III) лежит, повидимому, между La(III) и Yb(III) и при указанных условиях степень захвата америция нерастворимыми оксалатами сильно зависит от температуры [9]. В кислых растворах оксалат америция, по крайней мере, настолько же нерастворим, как и оксалат лантана.

Опытами на индикаторных количествах америция [9] с применением носителей было установлено, что фосфат и иодат америция подобно соответствующим соединениям редких земель имеют не очень низкую

* Значения, указанные для AmF_3 , несколько меньше тех, которые приводятся в гл. 18, и являются результатом более поздних определений.

растворимость в разбавленных (~ 1 М) кислотах. Как и следовало ожидать, растворимыми оказались следующие соли америция: нитрат, сульфат, сульфид, перхлорат и галогениды.

Наиболее успешным методом группового разделения трехвалентных ионов актинидов и редкоземельных элементов и их отделения друг от друга является ионный обмен на смолах [24]. Хотя равновесия, устанавливающиеся в таких системах, не могут быть точно определены, их можно рассматривать как равновесия между данным ионом и способной к замене группой в молекуле смолы, а также между этим ионом и

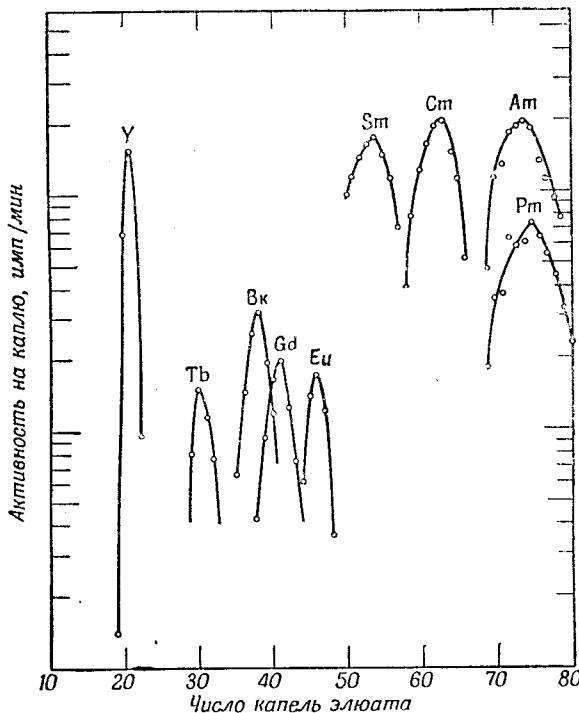


Рис. 57. Элюирование иттрия, а также ионов актинидов и лантанидов из катионообменной смолы дауэкс-50 цитратом аммония при 87° [25].

кажущимся, что при элюировании кюрий предшествует америцию и что при этом достигается хорошее разделение. На рис. 57 показано также место редкоземельных ионов при элюировании; оказывается, что прометий (элемент 61) элюируется одновременно с америцием и, следовательно, разделение этих двух ионов данным методом практически невозможно.

Интересные результаты получены при использовании концентрированной соляной кислоты в качестве элюирующего агента [24]. Хотя порядок и положение редкоземельных ионов на кривой элюирования при изменении концентрации соляной кислоты от 6 до 13 М изменяются мало, некоторые из актинидов ведут себя при этом по-иному. Так, например, америций и кюрий при элюировании 13 М HCl вымываются из колонки ранее первого редкоземельного элемента — лютеция (рис. 58). Это свойство находит практическое применение в групповом отделении указанных актинидов от редких земель. Кроме того, америций и кюрий меняются местами на кривой при увеличении концентрации соляной

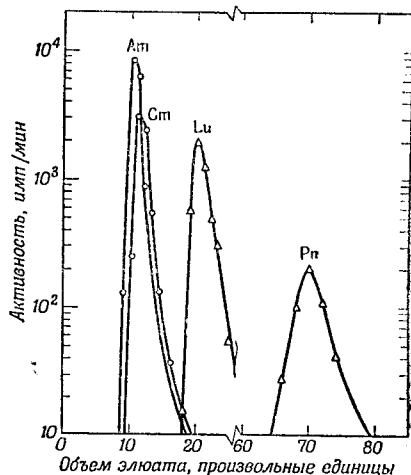
одним или несколькими комплексными ионами, образующимися при взаимодействии с элюирующим агентом. В ряду трехвалентных ионов редкоземельных элементов или актинидов элюирование обычно протекает в порядке, обратном величине ионных радиусов, т. е. при элюировании ион с меньшим радиусом предшествует ионам своего семейства с большим радиусом. Такой последовательности и следовало ожидать, если доминирующим фактором при элюировании является образование комплексных ионов с элюирующим агентом, в качестве которого в большинстве случаев применяется цитрат.

На рис. 57 представлена кривая элюирования из катионообменной колонки 0,25 М раствором цитрата [25] при pH равном 3,05 (см. также рис. 65 на стр. 436 и 117 на стр. 600). Кривая по-

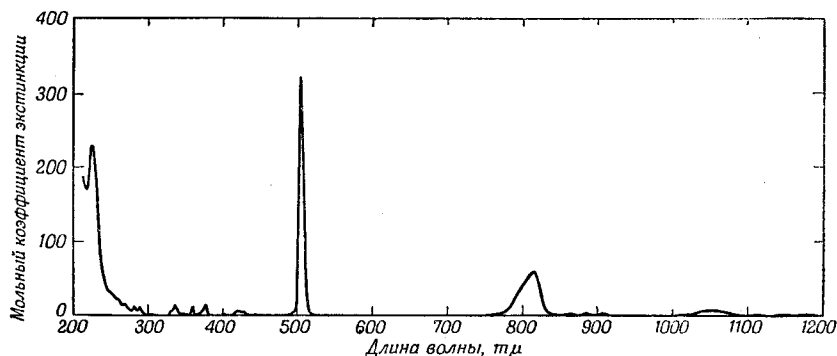
кислоты. Эти изменения в поведении ионов актинидов истолкованы [24, 26] как результат образования при участии электронов подгруппы $5f$ ковалентной связи, которая заметно проявляется у некоторых из этих элементов. У редких земель подгруппа $4f$, повидимому, очень устойчива и экранирована уже заполненными более высоко лежащими орбитами. Изменение последовательности элюирования америция и кюрия происходит из-за того, что у кюрия электронная подгруппа $5f$ становится более устойчивой, и поэтому она менее способна к образованию связи с ионами хлора.

Меньшее смещение актинидов по отношению к редкоземельным элементам было достигнуто [9] при элюировании из ионообменной колонки фторосиликатом аммония. Редкоземельный элемент прометий при элюировании цитратом выходит из колонки почти одновременно с америцием, а при элюировании фторосиликатом аммония вымывается ранее кюрия и америция.

Спектр поглощения Am(III) приблизительно в 1 M HClO_4 показан (Стюарт) на рис. 59. В концентрированной азотной кислоте молярный коэффициент экстинкции, соответствующий пику при $503,5\text{ мк}$, значительно уменьшается, а оба главных пика расширяются, тогда как в 1 M HNO_3 поглощение изменяется слабо [8]. Поскольку америций можно окислить в растворе до более высоких степеней окисления, исследование спектров



Р и с. 58. Элюирование ионов актинидов и лантанидов из катионообменной смолы даукс-50 соляной кислотой $13,3\text{ M}$ концентрации [24].



Р и с. 59. Спектр поглощения Am(III) ; $0,0046\text{ M Am(ClO}_4)_3$ в $0,97\text{ M HClO}_4$ при температуре $20\text{--}22^\circ$.

поглощения становится удобным методом определения степени окисления америция в растворах (если его концентрация достаточно, чтобы такое исследование можно было провести). Изучение спектров поглощения производили на спектрофотометре Бекмана (модель DU). Спектр Am(III) получен также при помощи спектрографа с дифракционной решеткой, причем установлено, что интенсивная линия поглощения около 5000 Å разрешается на четыре очень резкие линии, по своей резкости напоминающие линии спектра редких земель, приписываемые переходам электронов внутри подгруппы f [27]. Был снят также спектр

кристаллов гидратированного хлорида америция и даже при комнатной температуре группа линий, соответствующая длине волны в 5000 \AA , была разрешена на 10 компонент.

Пятивалентный америций. Америций (V) можно получить окислением Am(III) гипохлоритом натрия в карбонатном растворе [28].

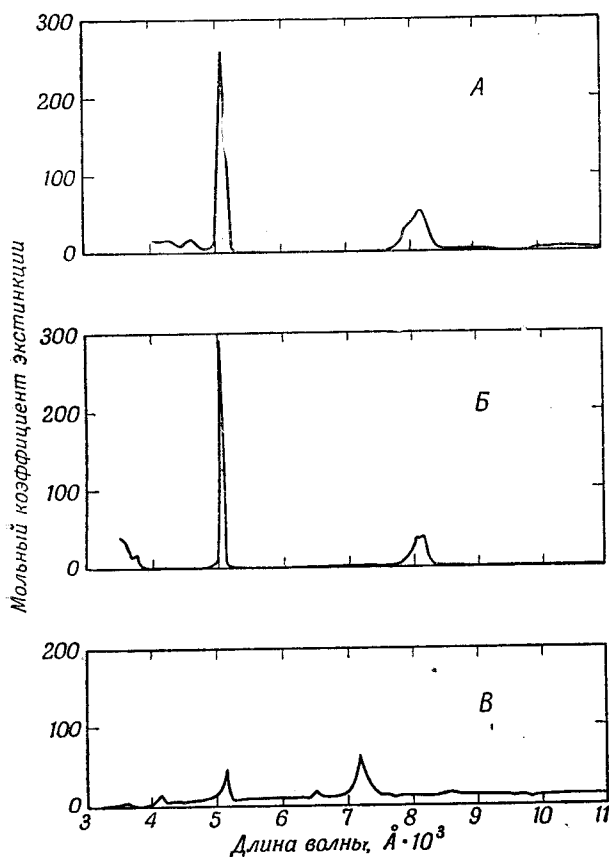


Рис. 60. Спектр поглощения Am(V) в разбавленной серной кислоте в сравнении со спектром Am(III) в карбонатном и азотнокислом растворе.

A — Am(III) в 40%-ном K_2CO_3 ; Б — Am(III) в 1 М HNO_3 ; В — Am(V) в 0,1 М H_2SO_4 . Данные получены при помощи спектрофотометра Бекмана [28].

в щелочных растворах (см. стр. 420). Значения потенциалов в кислом растворе (см. стр. 420) подтверждаются тем, что до настоящего времени оказалось невозможным получить Am(V) окислением Am(III) в кислом растворе.

Диспропорционирование Am(V) на Am(VI) и Am(III) исследовали Стефану, Эспри и Пеннемен [14]. Кривые изменения во времени концентраций трех степеней окисления америция в 6 М HClO_4 даны на рис. 61. Полосы поглощения, характерные для каждого из трех состояний, использованы для суждения о ходе реакции. Установлено, что реакция диспропорционирования Am(V) является реакцией четвертого порядка по отношению к водородным ионам и второго порядка по отношению к Am(V) . Это заставляет предполагать, что скорость реакции опреде-

Am(V) осаждается из раствора в виде соединения неизвестного состава, вероятно, аналогичного соединению плутония, получаемому в подобных условиях (Мур и Кошленд, 1945 г.). Это соединение америция можно растворить в разбавленной кислоте и установить [28] пятивалентное состояние америция при помощи спектрофотометра по двум полосам поглощения, соответствующим длинам волн 515 и 720 мμ (рис. 60), при определении в 0,1 М H_2SO_4 . В некоторой мере подобное расположение полос поглощения Am(V) обнаружено и в других средах [13].

Подтверждение пятивалентного состояния получено при титровании закисным железом, когда на восстановление потребовалось 2 экв для достижения трехвалентного состояния [28].

Возможность получить Am(V) в щелочном растворе согласуется с предсказанными Латимером [7] значениями окислительных потенциалов

ляется диспропорционированием на Am(VI) и Am(IV) , которое сопровождается быстрым восстановлением Am(IV) водой. Не получено никаких данных, свидетельствующих о наличии в растворе в какой-либо данный момент времени заметных количеств Am(IV) . Если концентрация Am(IV) поддерживается исключительно низкой вследствие быстрого восстановления водой, приведенные значения потенциалов в пределах их надежности согласуются с указанным механизмом диспропорционирования Am(V) . Медленное уменьшение концентрации Am(VI) , сопровождающееся дальнейшим увеличением концентрации Am(III) , вероятно, обусловлено взаимодействием с водой или продуктами ее разложения под действием α -частиц, испускаемых америцием. Дальнейшая работа [29] показала, что при несколько других условиях восстановление как Am(VI) , так и Am(V) является реакцией нулевого порядка по отношению к присутствующим видам ионов и первого порядка — по отношению к общему количеству америция. Это свидетельствует о том, что при таких условиях опыта главную роль играет восстановление продуктами разложения воды, получающимися под действием излучения.

Подтверждено [30] существование ионов AmO_2^+ в кристаллических осадках, полученных из растворов карбонатов щелочных металлов. Известно, что Np(V) и Pu(V) также существуют в виде кислородсодержащих ионов аналогичного состава (см. гл. 9 и 12). Пеннемен и Эспри [11] потенциометрическим методом измерили потенциал пары $\text{Am(V)}-\text{Am(VI)}$. Обратимость этой пары может быть принята за доказательство простого перехода электрона. Поскольку известно [13], что Am(VI) существует в виде иона AmO_2^{2+} , это является доказательством правильности предложенного состава иона Am(V) .

Шестивалентный америций. Америций (III) можно окислить до Am(VI) персульфатом в кислой среде [13]. Соответствующий этой реакции потенциал принят равным $-1,8 \text{ в}$ (см. стр. 419). Получающаяся в результате реакции степень окисления установлена титрованием закисным железом до трехвалентного состояния [13]. Кроме того, окисленный америций можно осадить ацетатом натрия с образованием кристаллов, изоструктурных с $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Параметр решетки для кубической структуры этих кристаллов равен $10,6 \text{ \AA}$. Другим признаком сходства шестивалентного америция с ураном в ураниле является его способность к экстракции эфиром из растворов, содержащих нитрат аммония.

Как уже отмечалось, Am(VI) восстанавливается продуктами разложения воды, образующимися под действием радиоактивного излучения

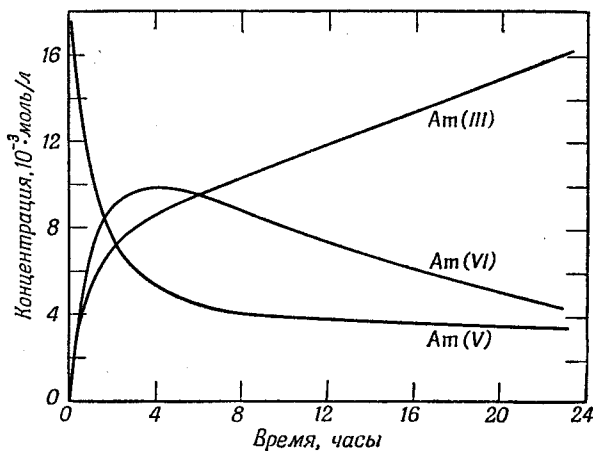


Рис. 61. Диспропорционирование Am(V) в 6 M HClO_4 [14].

Молярные коэффициенты экстинкции равны: 64 [для Am(III) , пик при $811 \text{ м}\mu$]; 61 [для Am(V) , пик при $714 \text{ м}\mu$]; 74 [для Am(VI) , пик при $990 \text{ м}\mu$]. Ионная сила $\mu=6$.

америция (вероятно, водородом, или перекисью водорода, или обоими этими веществами вместе). Непосредственным продуктом восстановления является Am(V) . Константа скорости реакции (первого порядка по отношению к общей концентрации америция) оказалась равной 0,05 моля восстанавливаемого Am(VI) на моль общего, количества америция в час [29]. Америций (V) далее восстанавливается до Am(III) . Константа скорости этой реакции равна 0,023.

Спектр поглощения Am(VI) характеризуется отчетливым пиком при 991 $\text{m}\mu$ и сильным поглощением в ультрафиолетовой части [13].

Другие валентные состояния америция. Поскольку пара $\text{Am(III)}-\text{Am(IV)}$ по сравнению с другими парами имеет высокий потенциал (см. стр. 420), то маловероятно получение ионов Am(IV) в заметных концентрациях или их длительное существование в водных растворах. Все попытки обнаружить ионы Am(IV) в этой среде оказались безуспешными.

Имеются стрывочные данные [9] о восстановлении индикаторных количеств Am(III) , повидимому, до Am(II) . При этом исследовании Am(III) в сернокислом растворе обрабатывали амальгамой натрия по методу, подобному методу Марша [31] для восстановления самария и европия. Установлено, что в присутствии европия и самария в качестве носителей небольшой процент америция захватывается сульфатом Sm(II) , что позволяет сделать заключение о частичном восстановлении америция. Подобные опыты в концентрированных растворах соляной кислоты при восстановлении металлическим барием показали, что некоторая часть индикаторных количеств америция обнаруживается в осадке хлорида бария. Кюри, также присутствовавший в растворе в индикаторных количествах, захватывается хлоридом бария в меньшей степени.

Попытки восстановить Am(III) полярографически не дали определенных волн. Они показали, что потенциал реакции $\text{Am}^{2+} = \text{Am}^{3+} + e^-$ более положителен чем +0,9 в [8].

Магнитная восприимчивость. Хаулэнд и Келвин [32], используя метод бифилярного подвеса, определили мольную парамагнитную восприимчивость при 20° многих ионов, образуемых актинидами, включая Am(III) , в воде. Значение парамагнитной восприимчивости χ , полученное для Am(III) , равно $700 \cdot 10^{-6}$. Ионы актинидов по своим магнитным свойствам следуют тем же закономерностям, что и изоэлектронные с ними ионы лантанидов. Теоретическое значение χ как для Eu(III) , так и для Am(III) должно равняться нулю для основного состояния с конфигурацией 7F_0 , если пренебречь не зависящей от температуры составляющей α . В действительности, если степень разрешения мультиплетов удваивается при переходе к ионам более высокого порядкового номера, составляющая α , как полагают, имеет довольно большую величину и равна приблизительно $7000 \cdot 10^{-6}$ единиц для Eu^{3+} и, вероятно, около $3500 \cdot 10^{-6}$ единиц для Am^{3+} .

Крейн, Кеннингем и Уоллмен [33], применяя более чувствительный метод, произвели измерения для ряда температур. Они сообщают следующие значения мольной восприимчивости Am(III) в AmF_3 : $(1040 \pm 300) \cdot 10^{-6}$ при 295°, $(1290 \pm 300) \cdot 10^{-6}$ при 199° и $(1740 \pm 300) \cdot 10^{-6}$ при 77° К. Восприимчивость изменяется не пропорционально $\frac{1}{T}$; это можно объяснить тем, что энергия разрешаемых мультиплетов на двух низколежащих уровнях соизмерима с kT .

Спектр испускания. Томкинс и Фред [34] каталогизировали около 200 спектральных линий америция, определенных искровым методом на медных электродах. По их сообщению, наиболее отчетливые линии соот-

ветствуют длинам волн 2832,3 и 2969,4 Å. По сравнению с ранее известными актинидами спектр америция характеризуется значительно большей интенсивностью и простотой. Сходство по характеру америция с европием из семейства редких земель настолько явно выражено, что Томкинс и Фред только на основании одного этого обстоятельства приписали ему, как и европию, конфигурацию f^7 .

Методы получения и аналитического определения. Америций, получаемый при облучении нейтронами плутония, всегда содержится в плутонии в исключительно низких концентрациях (см. стр. 417 и гл. 13). Основная масса плутония легко удаляется посредством одной из многих реакций осаждения. Благодаря большому сокращению объема такие примеси, как железо и свинец, могут достичь в концентрированном продукте содержания, сравнимого с количеством самого америция. Для очистки можно применить такие меры, как осаждение плавиковой кислотой для отделения америция от железа и осаждение сероводородом для отделения свинца от америция. Подобные приемы были использованы Вернером, который достиг частичного отделения (см. гл. 13), и Кеннингемом [3, 8] при первом выделении америция. Конечной очистки можно легче достигнуть на ионообменных колонках.

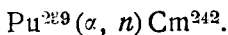
Индикаторные количества америция, образующиеся, например, при бомбардировке небольших количеств плутония на циклотроне, можно отделить от плутония последовательными фторидными осаждениями. Выделение америция из раствора производится на фториде лантана в качестве носителя после окисления плутония до шестивалентного состояния [2]. Этим методом не достигается отделение америция от кюрия, если он присутствует, или от редкоземельных продуктов деления. Нужного разделения можно достичь, как указывалось, при помощи ионного обмена на смолах.

До настоящего времени для определения америция применялся почти исключительно радиометрический анализ, которому должна предшествовать радиохимическая очистка. В нескольких работах со сравнительно высокими концентрациями америция с целью изучения различных разновидностей ионов применялись спектрофотометрические измерения поглощения света, характер которого зависит от степени окисления.

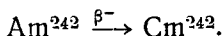
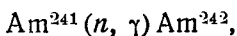
Радиометрическое определение Am^{241} производилось путем счета общего числа α -частиц, испускаемых образцом, свободным от радиоактивных примесей, или счетом на импульсном анализаторе [35] тех α -частиц, которые по своей энергии соответствуют изотопу Am^{241} .

КЮРИЙ

Источники кюрия. До последнего времени для химических исследований почти исключительно применялся изотоп кюрия Cm^{242} , α -излучатель с периодом полураспада, равным 162 суткам (см. гл. 13). Впервые кюрий был получен в форме этого изотопа при облучении Pu^{239} α -частицами, ускоренными на циклотроне [36]:



Весомые количества кюрия можно получить облучением Am^{241} в ядерном реакторе нейтронами согласно реакциям [1, 36]



Таким путем были приготовлены значительные количества Cm^{242} , достаточные для выделения в чистом виде [37]. В связи с трудностями,

возникающими при проведении химических операций с веществом, имеющим такую высокую удельную активность (период полураспада 162 суток), весьма желательно было бы иметь более долгоживущий изотоп для опытов с количествами, превышающими индикаторные. Как Sm^{243} , так и Sm^{244} имеют больший период полураспада (см. гл. 13), чем Sm^{242} ; однако до настоящего времени не разработаны методы их получения в больших количествах и без превосходящей активности Sm^{242} . Разработка этих методов является делом будущего.

Степени окисления. Нет никакой уверенности в существовании каких-либо других степеней окисления юрия, кроме положительного трехвалентного состояния. Стабильность трехвалентного состояния юрия согласуется с представлением о семействе актинидов, так как юрий должен иметь электронную подгруппу f , заполненную наполовину (семь f -электронов), подобно гадолинию в семействе лантанидов. Однако методы, при помощи которых делались попытки обнаружить более высокие степени окисления юрия, не дают возможности с несомненностью исключить существование таких состояний. В опытах с индикаторными количествами юрия различные сильные окислители (бихромат, перманганат, персульфат, ионы двухвалентного серебра) не дали никаких признаков окисления [9, 36, 38]. Однако скорость реакции могла быть исключительно низкой подобно тому, как это наблюдается при окислении Am(III) в концентрациях ниже 10^{-3} М (Томпсон). Делались попытки [39] окислить юрий в более концентрированном растворе при условиях, в которых Am(III) окисляется до Am(VI) . Азотнокислый раствор состава $0,1 \text{ M HNO}_3 - 0,004 \text{ M Am(III)} - 0,007 \text{ M La(III)} - 0,00015 \text{ M Sm(III)}$ в течение двух часов обрабатывали персульфатом при 85° , после чего осаждали лантан в виде фторида для удаления ионов, не окислившихся до шестивалентного состояния и образующих нерастворимые фториды. В этих условиях америций, так же как и юрий, по существу, полностью оказался в осадке. Это свидетельствует о том, что ни один из указанных элементов не был окислен. При повторении опыта с концентрацией юрия, уменьшенной в двадцать раз, но при неизменных концентрациях других ионов америций окислился до Am(VI) . Невозможность поддержания сильно окислительной среды в $\sim 10^{-4}$ М растворе юрия должна быть связана с наличием в растворе восстановителей, образующихся при действии на воду интенсивного α -излучения. Не было также обнаружено и окисления Sm(III) в серии подобных опытов, которые имели целью показать присутствие Sm(IV) или Sm(V) и проводились с другими носителями. Юрий не окисляется при действии NaOCl в щелочном растворе в противоположность америцию, который в этих условиях окисляется до пятивалентного состояния [37]. Другие окислители, например перекиси щелочных металлов, также оказались неэффективными [9]. Один из методов, который применялся при разделении редких земель, включал окисление сплавлением с нитратом натрия с последующей обработкой плава буферным ацетатным раствором. Окислы трехвалентных элементов, например лантана, при этом растворялись, а окислы элементов в более высоком валентном состоянии, например празеодима и тербия, оставались нерастворенными. Применение этого метода к смеси индикаторных количеств америция и юрия позволило обнаружить частичное окисление америция, поскольку часть его была захвачена тербием, в то время как юрий полностью следовал за лантаном [9].

В одних и тех же опытах [9] показана возможность восстановления Am(III) до Am(II) амальгамой натрия и металлическим барием в солянокислой среде, но никаких признаков восстановления Sm(III) не обнаружено.

Химическое поведение в растворах. Точных данных о растворимости соединений кюрия нет. Если говорить только о порядке величины, то можно ожидать, что соединения кюрия имеют такую же растворимость, как и соединения редкоземельных элементов. Фторид кюрия нерастворим в разбавленных кислотах, а поэтому он был использован для выделения кюрия [37]. Как и следовало ожидать, гидроксид кюрия нерастворим и неамфотерен.

Опытами на индикаторных концентрациях установлено, что $\text{Cm}(\text{III})$ полностью увлекается фторидом и оксалатом лантана, только частично фосфатом циркония из 0,5—1 М HNO_3 или иодатом четырехвалентного церия [9] из 5 М HNO_3 . Во всех этих отношениях, так же как и по растворимости нитрата, сульфида, сульфата, перхлората и галогенидов, кюрий очень сходен с трехвалентным америцием и редкими землями.

При осаждении фторидов редких земель кремнефтористоводородной кислотой кюрий остается с америцием, что является примером группового отделения трехвалентных актинидов от редких земель. Подробности этого разделения, которое эффективно только при тщательно контролируемых условиях, описаны в другом месте [9].

Отделение кюрия от америция, с которым он совместно получается при нейтронном облучении, протекает наиболее эффективно при элюировании из катионообменной смолы раствором цитрата. На рис. 57 и 62 показаны типичные кривые элюирования. Поскольку редкоземельные продукты деления могут также сопровождать кюрий, в частности, при его получении бомбардировкой плутония α -частицами, то возможно применить групповое разделение путем элюирования концентрированной соляной кислотой, как это описано для америция.

Другой метод разделения америция и кюрия основан на различии в константах образования клешневидных соединений с тиофенкарбонилтрифторацетоном и экстракции этих соединений бензолом [40]. Хотя этот метод разделения и не так эффективен, как ионный обмен на смолах, все же было найдено, что за одну экстракцию при pH, равном 3,6, возможно извлечь 90% америция и только 10% кюрия.

Трехвалентный кюрий не дает полос поглощения в видимой части спектра, но сильно поглощает в ультрафиолетовой области [37, 39].

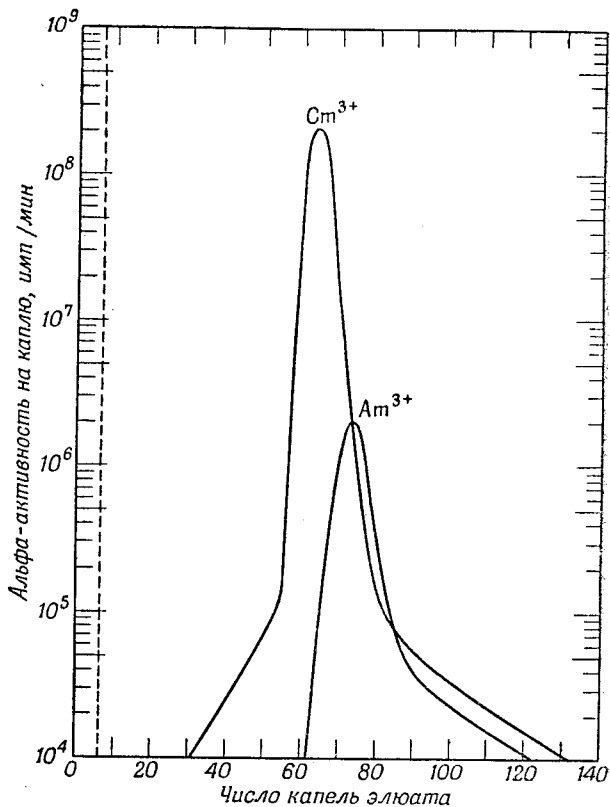


Рис. 62. Разделение америция и кюрия на смоле дауэкс-50 с применением 0,25 М цитрата аммония (pH = 3,5) при 87° [39].

Наиболее важная часть кривой поглощения показана на рис. 63. Она была получена на 0,0013 М растворе перхлората кюрия при помощи 3-метрового спектрографа с дифракционной решеткой. Из-за отсутствия в спектре Cm(III) характеристичных полос поглощения этот элемент в отличие от других актинидов (америция, плутония и нептуния) не может быть определен посредством спектрофотометра.

Металлический кюрий и его соединения. Пригодный для восстановления до металла трифторид кюрия был получен высушиванием (под лампой накаливания) фторида, осажденного плавиковой кислотой из разбавленного азотнокислого раствора [41]. Условия восстановления для данного масштаба оказались предельными. Наибольшая из применявшихся навесок весила около 10 *мкг*. Навеску фторида кюрия уплотняли

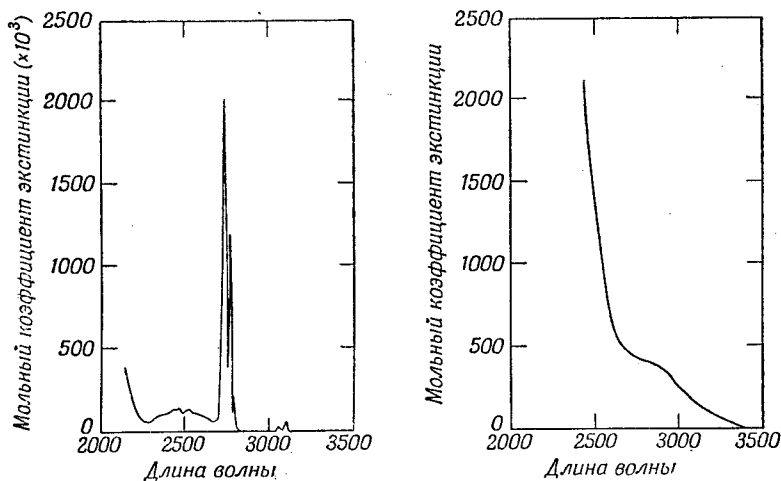


Рис. 63. Спектр поглощения Cm(III) (справа) в сравнении со спектром поглощения Gd(III) (слева) [39]. Длины волн выражены в ангстремах.

на дне тигля из окиси бериллия и восстанавливали парами бария при 1275° в течение 45 сек., затем нагревали в течение 45 сек. при 1100° и далее 20 сек. при 960° . При более высокой температуре (1380°) металл в виде пленки прилипал к стенкам тигля, а при более низкой температуре (1250°) металл получался в виде массы, напоминающей кокс. Многими опытами установлено, что при температуре 1275° образуются компактные блестящие корольки металла.

Кюрий — серебристый металл, почти такой же ковкий, как и плутоний. В атмосфере азота он сохраняет свой блеск в течение нескольких часов и затем медленно тускнеет; при подобных условиях ни америций, ни плутоний так быстро не тускнеют. Реакционная способность кюрия может быть связана с повышенной температурой, до которой разогревается металл из-за своей большой радиоактивности.

Приближенное значение плотности кюрия было найдено взвешиванием шарообразного кусочка металла и определением его объема нитяным микрометром [41]. Полученное этим путем неожиданно низкое значение плотности, приблизительно равное 7, указывает на наличие пустот в массе металла.

Магнитная восприимчивость. Магнитная восприимчивость CmF_3 определена при двух температурах с применением образцов весом около 25 *мкг* [33]. Метод определения состоял в следующем: заключенный в тонкую кварцевую трубку препарат кюрия подвешивали к кварцевым

нитяным весам и помещали в определенном положении между полюсами магнита. Весь прибор схематически показан на рис. 64. Полученные значения $\gamma \cdot 10^6$ (в единицах CGSM) равны $22\,500 \pm 4000$ при 295°K и $58\,000 \pm 6000$ при 77°K . Последнее измерение было сделано в вакууме. Значение $22\,500$ хорошо согласуется с теоретическим значением $26\,000$, которое для описания электронных взаимодействий предполагает у Sm(III) конфигурацию $5f^7$ и связь Рассела — Саундерса. Наличие конфигурации $5f^7$ у Sm(III) , безусловно, согласуется с представлением об актинидах. Неточности температурной зависимости для приведенных

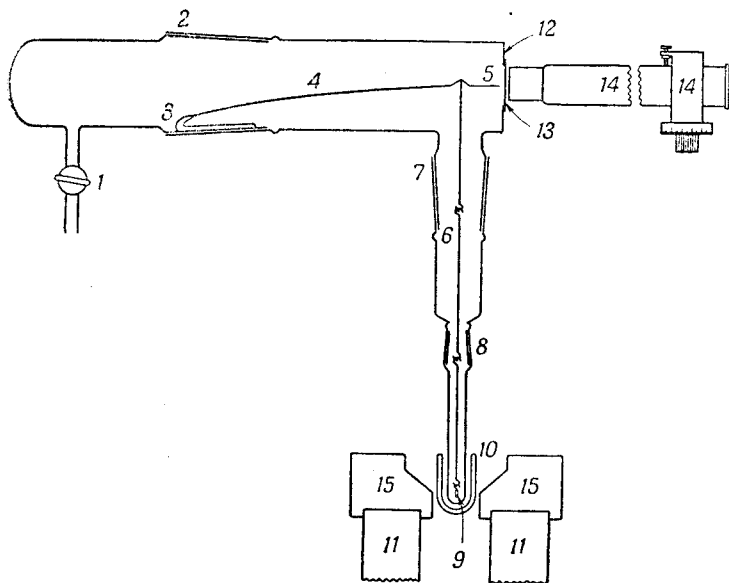


Рис. 64. Прибор для измерения магнитной восприимчивости [33].

1 — к вакууму; 2 — стандартный конический шлиф 50/50; 3 — основание коромысла весов; 4 — кварцевое коромысло весов; 5 — указатель; 6 — кварцевые нити подвеса; 7 — стандартный конический шлиф 20/40; 8 — стандартный конический шлиф 10/30; 9 — кварцевый контейнер для образца; 10 — сосуд Дьюара; 11 — 5-дюймовый магнит из сплава аллико; 12 — алюминиевый диск; 13 — слюдяное окшко; 14 — микроскоп с нитями в окуляре и микрометром; 15 — полюсы магнита.

значений проистекают в связи с тем, что образец, находившийся в вакууме, может быть значительно более нагрет, чем окружающая среда, из-за выделения тепла внутри него и плохой теплопроводности эвакуированной системы.

Методы получения и химического определения. Имеется подробное описание как первоначального метода выделения кюрия, так и видоизмененного впоследствии [37, 39]. Миллиграммовые количества америция, содержащие кюриий порядка микрограммов, были сначала сконцентрированы посредством щелочного и фторидного осаждений и после превращения в нитраты введены в верхнюю часть катионообменной колонки со смолой дауэкс-50. Америций и кюриий элюировали 12 М HCl для отделения их от загрязнений (редких земель), носителей и продуктов деления. После выпаривания раствора досуха америций и кюриий растворяли в 0,1 М HCl и снова вводили в колонку со смолой. Элюирование 0,25 М раствором цитрата при 87° и pH, равном 3,5, обеспечивало отделение кюрия от америция, причем кюриий в этих условиях вымывался из колонки первым. Этот процесс описан более полно Томпсоном, Кеннингсом и Сиборгом [25]. Кривая элюирования смеси америция и кюрия,

полученная описанным методом, показана на рис. 62. Найдено, что путем отбора надлежащих порций около половины кюрия может быть получено с содержанием менее 0,1 весового процента америция [37, 39]. С теми порциями элюата, которые содержали заметные количества кюрия, разделение повторяли дважды, после чего кюрий по существу оказывался извлеченным полностью. Соединенные кюриевые фракции концентрировали путем извлечения кюрия из цитратного раствора, которое достигалось растированием раствора со смолой при pH, равном 1, помещением смолы в колонку и элюированием 12 М HCl; последнюю затем можно было выпарить до получения сухого остатка. После растворения остатка в небольшом количестве разбавленной азотной кислоты можно было осадить чистый фторид кюрия. Общий выход составлял около 90% [39].

Аналитические методы определения кюрия основаны на его идентификации по испускаемым α -частицам и на измерении скорости распада, а также на спектрографическом определении примесей. Если период полураспада кюрия принять равным 162 суткам [37], то удельная активность его образца, не содержащего заметных примесей, соответствует приблизительно 90%-ной чистоте.

Спектр испускания. На образцах порядка 1 мкг были измерены длины волн наиболее заметных линий дугового и искрового спектров кюрия [42] в области от 2516 до 5000 Å, причем было обнаружено свыше 200 линий.

БЕРКЛИЙ

Открытие и ядерные свойства. Изотоп элемента с порядковым номером 98 был открыт Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом в декабре 1949 г. [43]. Этот изотоп был получен бомбардировкой миллиграммовых количеств Am^{241} ионами гелия с энергией 35 Мэв на 60-дюймовом циклотроне радиационной лаборатории Калифорнийского университета в Беркли. Название берклий (символ Bk) было предложено для элемента 97 открывшими его исследователями в честь города Беркли подобно тому, как химический гомолог этого элемента — тербий — получил свое наименование от города Иттерби в Швеции.

Первым из полученных изотопов берклия был Bk^{243} , распадающийся в основном путем захвата орбитального электрона с периодом полураспада 4,6 часа. Одновременно происходит также распад Bk^{243} с испусканием α -частиц, причем α -ветвь в распаде этого изотопа составляет около 0,1% и состоит из трех групп α -частиц с энергиями 6,72, 6,55 и 6,20 Мэв. Более подробное описание ядерных свойств берклия приведено в гл. 13 (см. также [43]).

Успешное предсказание главных химических свойств берклия сыграло важную роль в его открытии. Сиборг [44] предвидел, что элемент 97, как экатербий из семейства актинидов (см. гл. 17), должен обладать степенями окисления (III) и (IV) и по своим свойствам быть похожим на кюрий в трехвалентном состоянии и на плутоний — в четырехвалентном. Произвести оценку окислительного потенциала пары $\text{Bk(III)} - \text{Bk(IV)}$ было труднее, но можно было предполагать, что элемент 97 несколько легче окисляется, чем Tb(III) , который в водном растворе не окисляется до более высоких степеней окисления. Поэтому казалось наиболее вероятным, что при большинстве условий элемент 97 в водных растворах имеет степень окисления (III), и, следовательно, приемы, разработанные для отделения трехвалентных америция и кюрия от редких земель и друг от друга, можно применить и для отделения берклия. Эти основные черты химического поведения берклия, которые

можно было предвидеть, были соответствующим образом учтены при разработке химических методов отделения элемента 97 от Am^{241} , служившего мишенью при бомбардировке ионами гелия, и от других полу-чающихся при этом продуктов. Поскольку ожидалось, что изотопы, образующиеся при бомбардировке америция 241, имеют периоды полураспада не более нескольких часов, нужно было ограничить продолжительность намеченных химических операций. В то же время из-за сильной радиоактивности мишени Am^{241} (приблизительно 10^{10} распадов в 1 мин.) требовалось весьма полное отделение от материала мишени, чтобы можно было рассчитывать на успех попыток обнаружения нового элемента.

После бомбардировки мишень из окиси америция растворяли в азотной кислоте и осаждали гидроокись америция добавлением избытка аммиака. Гидроокись растворяли в разбавленной азотной кислоте, к раствору добавляли персульфат и сульфат аммония до 0,2 М концентрации для каждого и нагреванием окисляли большую часть америция до шестивалентного состояния, в котором он не осаждается ионами фтора. Неокисленный америций осаждали плавиковой кислотой; при этом кюри, элемент 97 и редкоземельные продукты деления увлекались нерастворимым фторидом $\text{Am}(\text{III})$. Фторидный осадок при обработке едким кали превращался в гидроокись, которую растворяли в разбавленной соляной кислоте, и перешедшие в раствор радиоактивные продукты поглощали небольшим количеством катионообменной смолы дауэкс-50. Смолу помещали в верхнюю часть небольшой ионообменной колонки и актиниды (америций, кюри и элемент 97) отделяли от редкоземельных продуктов деления элюированием 13 М HCl . Избыток соляной кислоты удаляли из актинидной фракции выпариванием и активные вещества снова поглощали смолой дауэкс-50. Смолу помещали в другую ионообменную колонку и активные вещества элюировали буферным раствором цитрата аммония (0,25 М) и лимонной кислоты ($\text{pH} = 3,5$). Элюирование проводили при температуре 87° , чтобы можно было применить большую скорость тока жидкости. Берклий элюировался значительно ранее америция и кюрия, как и можно было ожидать для трехвалентного актинидного элемента с несколько меньшим ионным радиусом, чем у кюрия. Успешное выделение берклия этим методом подтвердило, таким образом, все основные предположения, сделанные относительно химии элемента 97.

Химия индикаторных количеств берклия. Некоторые стороны химического поведения индикаторных количеств берклия были исследованы Томпсоном, Кеннингемом и Сиборгом [25]. Изотоп Bk^{243} , использованный в этих опытах, был выделен, по существу, таким же методом, который описан выше. Указанный изотоп обнаруживали по излучениям, сопровождающим электронный захват.

Интересная особенность химического поведения трехвалентного берклия проявляется при его элюировании цитратом аммония. На рис. 65 сравниваются относительные скорости элюирования четырех лантанидов (европия—гадолиния—тербия—диспрозия) и четырех актинидов (америция—кюрия—берклия—калифорния) [45]. Замечательное сходство между этими двумя семействами элементов свидетельствует об одинаковом характере изменения размеров ионов (и, следовательно, скорости элюирования) при заполнении электронных подгрупп $4f$ и $5f$. Скачкообразное изменение радиуса, происходящее после заполнения наполовину подгруппы $4f$ и обуславливающее полное отделение тербия от гадолиния, наблюдается также при заполнении наполовину подгруппы $5f$. Оно обуславливает полное отделение берклия от кюрия. Скачкообразное

изменение ионных радиусов для актинидов было предсказано Бойдом [46].

Отделение трех актинидных элементов (америдия, кюриция и берклия) от редкоземельных продуктов деления путем селективного элюирования 13 М НСl указывает на то, что берклий, так же как и америций и кюрий,

значительно отличается от редкоземельных элементов своей способностью образовывать комплексы с ионами хлора.

На основании ожидаемого сходства берклия с его редкоземельным гомологом тербием делались попытки окислить в водном растворе преимущественно трехвалентный берклий до четырехвалентного состояния. В табл. 98 приведены результаты ряда опытов по соосаждению, в которых растворы, содержащие индикаторные количества Bk^{243} , обрабатывались окислителями различной силы [25]. Критерием окисления служило увлечение фосфатом циркония или иодатом церия(IV), иными словами, предполагалось, что $Bk(IV)$ увлекается этими осадками, а $Bk(III)$ не должен ими увлекаться. После отделения осадка производили осаждение фторида лантана из маточного раствора с целью проверить количество берклия, остающееся в растворе. Многими опытами было показано, что фторид $Bk(III)$ количественно соосаждается с фторидом лантана.

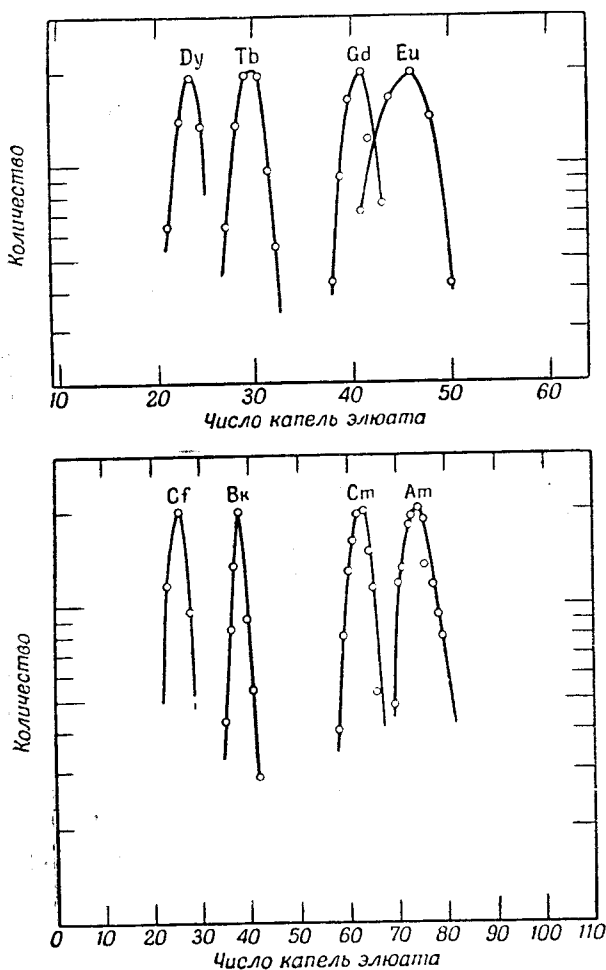


Рис. 65. Относительные положения трехвалентных актинидов и гомологичных им лантанидов при элюировании из катионообменной смолы раствором цитрата аммония [46].

Трудно определить термодинамический «стандартный» окислительный потенциал на индикаторных количествах. Однако результаты многих опытов, проведенных на индикаторных количествах актинидов, при сравнении их с результатами определения формальных окислительных потенциалов этих же элементов на макроколичествах показывают, что оценка формальных потенциалов, основанная на индикаторных опытах, может иметь приемлемую надежность. Из табл. 98 можно заключить, что в 8 М HNO_3 окислительный потенциал пары $Bk(III) - Bk(IV)$ весьма близок к потенциалу соответствующей пары для церия. Этот вывод не противоречит наблюдению, что берклий(III) окисляется бихроматом

или броматом, поскольку в присутствии фосфорной кислоты потенциал становится, несомненно, менее отрицательным. Имеющиеся данные показывают, что формальный окислительный потенциал пары $Bk(III) - Bk(IV)$ равен приблизительно $-1,6$ в.

Таблица 98

Захват индикаторных количеств берклия из растворов различной окислительной и восстановительной силы [25]

Условия окисления — восстановления	Количество Bk , захваченного фосфатом циркония ^a , %
3 М HCl , восстановление цинковой амальгамой, 25°	5
3 М HCl , насыщенная Br_2 , 75°, 15 мин.	5
3 М HCl , насыщенная Cl_2 , 75°, 15 мин.	5
3 М HNO_3 , 75°, 15 мин.	5
3 М HNO_3 , 0,1 М $NaBrO_3$, 0,2 М H_3PO_4 75°, 5 мин.	85
7 М HNO_3 , 0,1 М $NaBrO_3$, 25°, 15 мин.	88
5 М HNO_3 , 0,1 М $Na_2Cr_2O_7$, 75°, 15 мин., и нагревание 15 мин. при 75° после осаждения	89
0,015 М $Ce(IV)$, 0,015 М $Ce(III)$, 8 М HNO_3 , 75°, 5 мин.	56 ^b
0,015 М $Ce(IV)$, 0,006 М $Ce(III)$, 8 М HNO_3 , 75°, 5 мин.	69 ^b
0,015 М $Ce(IV)$, 8 М HNO_3 , 75°, 5 мин.	80 ^b

^a Осаждение фосфата циркония производили при следующих концентрациях: 3 М HNO_3 или 3 М HCl , приблизительно 0,5 М H_3PO_4 , 0,2 мг/мл $Zr(IV)$; для достижения полного осаждения раствор нагревали несколько минут.

^b В этих опытах в качестве носителя служил иодат церия (IV).

Известные данные о химическом поведении этого нового элемента можно лучше всего подытожить таким образом: поведение его полностью совпадает с ожидаемым для восьмого члена семейства актинидов.

КАЛИФОРНИЙ

Открытие и ядерные свойства. Изотоп элемента с порядковым номером 98 открыт Томпсоном, Стритом, Гиорсо и Сиборгом в феврале 1950 г. [47]. Этот изотоп был получен при бомбардировке микрограммовых количеств Cm^{242} ионами гелия с энергией 35 Мэв, ускоренных на 60-дюймовом циклотроне радиационной лаборатории Калифорнийского университета. Название калифорний (символ Cf) было предложено для элемента 98 открывшими его исследователями в честь штата и университета, в котором проводилась эта работа.

Первым полученным изотопом калифорния был, как полагают, Cf^{244} ; его период полураспада оказался равным 45 мин. Как показывают наблюдения, распад калифорния сопровождается испусканием α -частиц с энергией 7,1 Мэв. Однако соображения, связанные с систематикой радиоактивных ядер в этой области, показывают, что калифорний должен быть также неустойчивым по отношению к электронному захвату. Более детальное описание ядерных свойств калифорния приведено в гл. 13 (см. также [47]).

Первая успешная идентификация нового элемента [45, 47] зависела от вполне точного предсказания его ядерных и химических свойств.

Предвидение ядерных свойств (в основном периода полураспада и характеристики излучения) было необходимо, чтобы наметить соответствующие химические приемы достаточно малой продолжительности и подобрать подходящие приборы для открытия его излучения. Предполагалось, что наиболее легко обнаруживаемым продуктом бомбардировки является изотоп Cf^{244} с периодом полураспада от 30 мин. до нескольких часов, испускающий α -частицы с энергией в интервале от 7,0 до 7,3 Мэв. На основе этих предположений и были намечены химические методы выделения.

Необходимость предсказания некоторых химических свойств нового элемента обуславливалась в основном высокой радиоактивностью Cm^{242} , взятого в качестве мишени. Несколько микрограммов Cm^{242} , содержащихся в мишени, испускают приблизительно 10^{10} α -частиц в минуту. При ожидаемом выходе изотопа элемента 98 в результате бомбардировки ионами гелия может быть получено такое количество нового элемента, которому соответствует активность всего лишь в несколько сот распадов в минуту. Отсюда ясно, что после бомбардировки необходимо весьма полное химическое отделение от вещества мишени, чтобы при попытках обнаружить новый элемент можно было рассчитывать на успех.

Химические свойства берклия стали источником дополнительных сведений, которые сделали предсказание химических свойств калифорния значительно более точным. Поскольку берклий занял свое место в периодической таблице как восьмой член семейства актиноидов, есть все основания полагать, что элемент 98 будет экадиспрозием. Поскольку пара $\text{Bk(III)} - \text{Bk(IV)}$ имеет потенциал, приблизительно равный $-1,6$ в, то вероятно, что для элемента 98 в водном растворе устойчивой является степень окисления (III) и что более высоких степеней окисления если и можно вообще достичь, то с трудом. Таким образом, элемент 98 должен увлекаться редкими землями при их осаждении. Поскольку наиболее успешным методом отделения тяжелых актиноидов друг от друга является их избирательное элюирование из колонки с катионообменной смолой раствором цитрата аммония, необходимо заранее предвидеть положение элемента 98 при элюировании. Замечательное сходство между расположением на кривой элюирования кюрия и берклия, с одной стороны, и гадолиния и тербия — с другой [25], обуславливается, вероятно, в обоих случаях нарушением непрерывности в изменении атомных радиусов при вхождении электрона в подгруппу f , уже заполненную половиной. На основании имеющихся данных об относительных скоростях элюирования редкоземельных элементов европия, гадолиния, тербия и диспрозия можно сделать полуколичественное предсказание положения элемента 98 на кривой элюирования.

Предвидение ядерных и химических свойств элемента 98 послужило основой для проведения бомбардировки, при которой намеченная химическая процедура позволяла обнаружить α -частицы высокой энергии, испускаемые ядрами с коротким периодом полураспада порядка 20 мин. Химическая методика состояла, по существу, в растворении мишени из окиси кюрия в азотной кислоте, добавлении носителя-лантана и осаждении гидроокиси лантана аммиаком. Осадок гидроокиси растворяли в хлорной кислоте, радиоактивные вещества переводили в катионообменную колонку, после чего проводили элюирование буферным раствором цитрата аммония и лимонной кислоты при таких же условиях, при которых было произведено первое выделение берклия. В этих опытах было обнаружено, что фракция элюата, весьма близкая к той, в которой ожидалось присутствие элемента 98, излучает α -частицы с энергией 7,1 Мэв.

Число этих α -частиц убывало соответственно периоду полураспада, равному 45 мин. Этот опыт сам по себе является, повидимому, достаточным доказательством открытия элемента 98. Возможным возражением против такого вывода является то, что наблюдаемая активность может быть обусловлена другим изотопом берклия, если при определении его положения на кривой элюирования была допущена ошибка, так как проскок Cm^{242} мог воспрепятствовать известному изотопу берклия Bk^{243} (образующемуся из-за присутствия дейтронов в пучке α -частиц) занять свойственное ему положение при элюировании.

С целью исключить указанную возможность при последующей бомбардировке, вместо того чтобы пытаться определить положение элементов 97 и 98 непосредственно, были объединены все фракции, включая Cm^{242} с активностью 10^6 распадов в минуту. Эту комбинированную фракцию, которая должна была содержать элемент 98 и берклий, а также часть кюрия, помещали в другую колонку, после чего снова производили элюирование в тех же условиях. Результаты этого элюирования приведены на рис. 66. На нем видны три отчетливых пика, помеченных символами калифорния, берклия и кюрия. Активность, отвечающая пику калифорния, представлена α -частицами с энергией

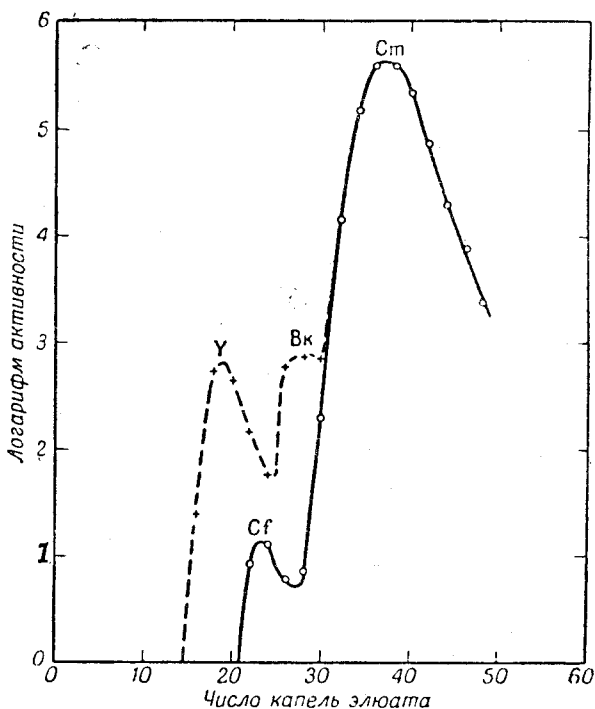


Рис. 66. Разделение калифорния, берклия и кюрия методом элюирования цитратом аммония из смолы дауэкс-50 [47].

7,1 Мэв, число которых убывает со временем по периоду полураспада, равному 45 мин. Наличие пика берклия установлено по испускаемым им с периодом полураспада 4,6 час. электронам и электромагнитному излучению, а также трем группам α -частиц [43], характерных для Bk^{243} . Эти опыты окончательно убеждают, что описываемый выше α -излучатель не является изотопом берклия.

Химия индикаторных количеств. При последующих бомбардировках были выделены небольшие количества (приблизительно 100 распадов в 1 мин.) нового α -излучателя и проведены в индикаторных масштабах дальнейшие опыты с целью более подробно охарактеризовать его химические свойства. Интересно отметить, что количество калифорния, которое возможно было получить для этих опытов, составляло всего лишь несколько тысяч атомов. В этих опытах сначала проводили выделение радиоактивного вещества путем осаждения на фториде и гидроокиси лантана, а также, как описано выше, при помощи ионообменных колонок. Поскольку количество полученного радиоактивного продукта было небольшим и его период полураспада был мал, то после каждой

бомбардировки можно было провести только несколько химических опытов. Результаты этих опытов, выполненных на индикаторных количествах, описываются ниже. Во всех случаях калифорний в ходе опытов обнаруживали по испускаемым им α -частицам с энергией 7,1 Мэв.

Небольшое индикаторное количество калифорния (вместе с Sm^{242} порядка 10^4 α -частиц в минуту) помещали в катионообменную колонку, наполненную смолой дауэкс-50 в водородной форме, и элюировали 13 М HCl . Калифорний элюировался, по существу, в том же положении, что и кюрий, а также другие тяжелые актиниды [24], америций и берклий, и значительно ранее редкоземельных элементов.

Делались попытки окислить Cf(III) до более высокой степени окисления. По аналогии с поведением других актинидов в опытах с индикаторными количествами увлечение фосфатом циркония служило доказательством окисления до Cf(IV) , а отсутствие захвата фторидом лантана — доказательством образования Cf(VI) .

Опыты, проведенные после окисления 0,2 М раствором персульфата аммония в течение 10 мин. при 70° в 1 М растворе азотной кислоты, содержащем сульфат в 0,2 М концентрации, показали, что менее 10% калифорния увлекается фосфатом циркония и более 80% осаждается на фториде лантана при добавлении лантана и плавиковой кислоты до 1 М концентрации в маточном растворе.

Подобные опыты после окисления висмутатом натрия в течение 5 мин. при 60° в 5 М HNO_3 также показали, что менее 10% калифорния увлекается фосфатом циркония и более 80% осаждается со фторидом лантана при доведении концентрации плавиковой кислоты в маточном растворе до 3 М.

Неточности результатов индикаторных опытов в значительной мере обусловлены небольшим количеством имеющегося калифорния. Тем не менее, можно сделать вывод, что окисление Cf(III) в водном растворе до четырех- или шестивалентного состояния даже при помощи указанных сильных окислителей либо невозможно, либо протекает медленно.

Все химические свойства калифорния показывают, что они вполне подходят для девятого актинидного элемента. Быть может, наилучшим доказательством этого является сравнение относительных скоростей элюирования цитратом аммония редкоземельных элементов диспрозия, тербия, гадолиния и европия и соответствующих им актинидов (см. рис. 65). Замечательная аналогия между этими двумя семействами очевидна. Она показывает, что при заполнении электронами подгрупп 5f и 4f существует одинаковая последовательность изменения ионных радиусов. Представляется несомненным, что по аналогии с гадолинием кюрий по своему положению соответствует «средней точке» в семействе актинидов.

Опыты по окислению калифорния выше трехвалентного состояния не завершены, и необходима дальнейшая работа для установления возможности существования калифорния в таких высоких степенях окисления в водных растворах. Трудность окисления берклия до четырехвалентного состояния показывает, что для калифорния нельзя ожидать такой высокой степени окисления. Поскольку, однако, калифорний является вторым элементом от «средней точки» этого семейства, необходимо иметь в виду возможность окисления калифорния до пятивалентного состояния (CfO_2^+), в особенности если принять во внимание сильное стабилизирующее действие двух кислородных атомов, присутствующих в ионах типа MO_2^+ (и MO_2^{2+}) этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ghiorso A., James R. A., Morgan L. O., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **78**, 472 (1950).
2. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O., Paper 22.1 of The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV*, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
3. Cunningham B. B., Paper 19.2 of The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV*, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
4. Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **79**, 530 (1950).
5. Westrum E. F., Jr., Eyring L., Report UCRL-1055, March 13, 1951; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3396 (1951).
6. Lohr H. R., Cunningham B. B., Report AECD-2902, July 8, 1950; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2025 (1951).
7. Latimer W. M., *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2d ed., Prentice-Hall, Inc., New York, 1952.
8. Cunningham B. B., Asprey L. B., Report AECD-2946, July 20, 1950.
9. Thompson S. G., Morgan L. O., James R. A., Perlman I., Paper 19.1 of The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV*, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
10. Eyring L., Cunningham B. B., Lohr H. R., Report AECD-2897, July 7, 1950; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1186 (1952).
11. Penneman R. A., Asprey L. B., reported at the 118th Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract 63, p. 28Q; Report AECU-936, Sept. 5, 1950.
12. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5715 (1951).
13. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1425 (1950).
14. Stephanou S. E., Asprey L. B., Penneman R. A., Report AECU-925, Nov. 17, 1950.
15. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 388 (1949).
16. Asprey L. B., Cunningham B. B., Report UCRL-329, Apr. 14, 1949.
17. Fried S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 416 (1951).
18. Asprey L. B., Penneman R. A., reported at the 123d meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, Calif., Abstract 96, p. 40P.
19. Templeton D. H., Dauben C. H., Report UCRL-2101, Feb. 3, 1953; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5237 (1954).
20. Broido A., Cunningham B. B., Report AECD-2918, July 14, 1950.
21. Koch C. W., Cunningham B. B., Report UCRL-2006, Nov. 10, 1952.
22. Zachariasen W. H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 254 (1948).
23. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **1**, 265 (1948).
24. Street K., Jr., Seaborg G. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2790 (1950).
25. Thompson S. G., Cunningham B. B., Seaborg G. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2798 (1950).
26. Diamond R. M., Street K., Jr., Seaborg G. T., Report UCRL-1434, Aug. 1951; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1954).
27. Stover B. J., Conway J. G., Cunningham B. B., Report AECD-2915, Aug. 3, 1950; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 491 (1951).
28. Werner L. B., Perlman I., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 495 (1951).
29. Asprey L. B., Stephanou S. E., Report AECU-924, Nov. 10, 1950.
30. Nigon J. P., Penneman R. A., Staritzky E., Keenan T. K., Asprey L. B., reported at the 123d meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, Calif., Abstract 95, p. 40P.
31. Marsh J. K., *J. Chem. Soc.*, **1942**, 398; **1943**, 531.
32. Howland J. J., Calvin M., *J. Chem. Phys.*, **18**, 239 (1950).
33. Crane W. W. T., Cunningham B. B., Wallman J. C., Report UCRL-846, Aug. 1, 1950.
34. Tomkins F. S., Fred M., *J. Optical Soc. Am.*, **39**, 357 (1949).
35. Ghiorso A., Jaffey A. H., Robinson H. P., Weissbourd B. B., Paper 16.8 of The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV*, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
36. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A., Paper 22.2 of The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV*, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
37. Werner L. B., Perlman I., Paper 22.5 of The Transuranium Elements, *Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV*, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5215 (1951).
38. Stephanou S. E., Penneman R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3701 (1952).

39. Crane W. W. T., Perlman I., Report AECD-2911, Aug. 3, 1950.
40. Werner L. B., Report UCRL-156, July 28, 1948.
41. Wallmann J. C., Crane W. W. T., Cunningham B. B., Report UCRL-844, Aug. 1, 1950; J. Am. Chem. Soc., **73**, 493 (1951).
42. Conway J. G., Moore M. F., Crane W. W. T., Report UCRL-815, July 22, 1950; J. Am. Chem. Soc., **73**, 1308 (1951).
43. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
44. Seaborg G. T., Nucleonics, **5** [5], 16 (1949); Paper 21.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
45. Street K., Jr., Thompson S. G., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4832 (1950).
46. Boyd G. E., Report MDDC-840, Apr. 16, 1947.
47. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 790 (1950).

Глава 15

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е. ГАЙД*

ВВЕДЕНИЕ

Эта глава представляет собой обзор химических методов, разработанных для радиохимического выделения и очистки элементов с порядковыми номерами 89 и выше. При этом основное внимание уделено приемам лабораторного масштаба и методам, применяемым при выделении индикаторных количеств изотопов тяжелых элементов, образуемых при бомбардировке мишеней на циклотроне корпускулярными пучками или при облучении нейтронами в ядерных реакторах. Однако рассмотренные методы ни в коей мере не ограничиваются работами этого характера. Автор надеется, что этот обзор будет полезен радиохимикам, работающим в любой области, где требуется отделять малые количества тяжелых элементов друг от друга или от более легких элементов. Здесь не обсуждаются сложные методы, предназначенные для каких-либо особых условий. Наоборот, с достаточным химическим обоснованием рассматриваются отдельные приемы проверенных методов, чтобы читатель сам мог судить о применимости частного метода в любой новой обстановке. Приведены специальные данные и описываются сочетания подходящих операций, предназначенных для решения некоторых стандартных задач, связанных с переработкой мишеней. Многочисленные ссылки должны облегчить розыски оригинальной литературы для получения более подробных сведений.

В качестве материалов для этой статьи были использованы: сборник «Трансурановые элементы» [120], рассекреченные документы Манхаттанского округа и Комиссии по атомной энергии, сообщения в обычных научных журналах (главным образом *Physical Review*), ряд неопубликованных отчетов, материал которых подлежит рассекречиванию, но еще отсутствует в открытой литературе, а также и собственный опыт автора. Литература по этому вопросу столь обширна, что ограниченность объема привела к необходимости отбора материала для данной главы. Так, например, сюда включены лишь методы, которые оказались успешными при неоднократном повторении. Естественно, что на выбор материала в этом обзоре и на подробность изложения отдельных вопросов оказала влияние преимущественно практика той группы исследователей, с которыми сотрудничал автор. Другой автор, возможно, включил бы в обзор некоторые методы, которые здесь опущены, а те, что здесь приведены, осветил бы по-иному. Тем не менее в этом обзоре охвачены, повидимому, все основные методы. В настоящей главе не рассматриваются некоторые разрабатываемые идеи, которые оказались многообещающими в деле радиохимического разделения, поскольку имеющейся литературы по их применению недостаточно.

* Эта глава в первой редакции написана Р. С. Томпсоном [119] и Р. С. Томпсоном и Р. А. Джеймсом.

Значительное внимание уделено рассмотрению радиохимического разделения тяжелых элементов, в основу которого положены методы, успешно примененные при обработке циклотронных мишеней и подобных им источников, так как требования, предъявляемые при этих условиях, являются весьма жесткими. С самого начала ядерно-химического исследования изотопов тяжелых элементов приходилось часто возвращаться к вопросу о выделении без носителя исследуемого элемента, хорошо отделенного от материала мишени, состоящей из тяжелого элемента и многочисленных других продуктов бомбардировки. Для простых измерений и характеристики излучения новых ядер весьма существенной является высокая степень очистки от посторонних радиоактивных веществ. Наличие заметного выхода реакции деления является почти универсальной чертой бомбардировки мишеней из тяжелых элементов. Методика, рассчитанная на удаление продуктов деления, а также мешающих изотопов тяжелых элементов, могущих образоваться при бомбардировке, в сущности должна быть пригодной для удаления значительной части элементов периодической системы.

Обзор начинается с раздела, в котором рассматривается важный вопрос растворения облученной мишени. Далее следуют разделы, посвященные отдельно актинию, торию, протактинию, урану, нептунию и плутонию, америцию и кюрию, берклию и калифорнию. В каждом разделе обсуждается осаждение, соосаждение, ионный обмен и экстракция растворителями соответствующего элемента или пары элементов. При таком расположении материала кое-где неизбежны повторения, но в некоторых случаях повторения допущены сознательно, чтобы читатель, интересующийся лишь одним элементом, смог найти относительно полные данные. Подготовка мишеней для бомбардировки не рассматривается. Не обсуждаются также оборудование и методы для борьбы с физиологической вредностью, связанной с обработкой чрезвычайно сильно активных образцов.

РАСТВОРЕНИЕ МИШЕНЕЙ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Первый шаг при обработке любой облученной мишени заключается в переводе мишени в раствор. Всегда желательно, чтобы эта операция проходила легко и быстро, а при исследовании короткоживущих изотопов это просто необходимо. Если приходится иметь дело с металлом или окисями некоторых тяжелых элементов, то при проведении этой первой критической стадии возникают трудности. Вопрос о растворении некоторых из этих тяжелых элементов рассматривается в следующих разделах.

Торий. Металлический торий медленно растворяется в серной, фосфорной и хлорной кислотах. Однако в концентрированной азотной кислоте реакция вначале протекает быстро, но вскоре металл пассивируется. Катализатором для этой реакции может служить небольшое количество ионов фтора, которое выгодно ввести, доведя раствор до 0,01—0,05 М по кремнефтористому аммонiu [1]. Наиболее быстро протекает растворение в концентрированной соляной кислоте, но при этом остается темносиний остаток. Это может быть устранено добавлением кремнефтористого аммония. Растворение двуокиси тория лучше всего осуществляется теми же растворителями, которые применяются для растворения металла. Рекомендуются концентрированные растворы соляной или азотной кислот с добавлением кремнефтористого аммония.

Протактиний. Исследования Томпсона [2, 3] показали, что протактиний слабо растворим в водных растворах кислот и даже в концентриро-

ванных хлорной, соляной и азотной кислотах. Наблюдаемая растворимость связана с образованием комплексных ионов, хотя в приведенных опытах равновесия не было достигнуто. Чтобы перевести окисел протактиния в раствор, его обычно растворяют в плавиковой кислоте, упаривают раствор почти досуха и растворяют остаток в 2 М азотной кислоте, полагая, что остающийся фторид удержит протактиний в растворе во время отделения элемента, интересующего исследователя [4].

Уран. Металлический уран и окислы урана легко растворяются в концентрированной азотной или соляной кислоте, содержащей подходящий окислитель.

Нептуний и плутоний. Окислы нептуния и плутония значительно труднее растворить, чем окислы урана. Особенно трудно растворимы хорошо прокаленные образцы или образцы, облученные нейтронами в течение длительного времени. Хорошим растворителем является концентрированная азотная кислота, содержащая небольшое количество плавиковой кислоты. Успешно также применялись бромистоводородная и иодистоводородная кислоты. Во многих ранних отчетах сообщалось о принятой тогда методике, заключавшейся в добавлении концентрированной серной кислоты и в растворении остатка после отдымления досуха в разбавленной азотной кислоте.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА АКТИНИЯ *

Элемент 89 (актиний) занимает в периодической таблице место непосредственно под лантаном и связан со следующими за ним трехвалентными элементами, так же как лантан — с трехвалентными лантанидами. По своим химическим свойствам актиний очень похож на лантаниды, а небольшие различия, как и следовало ожидать, находятся в связи с большим радиусом иона актиния.

Практически любой процесс осаждения или экстракции, применимый для выделения редких земель, пригоден также и для выделения актиния. Для предварительного отделения актиния от большинства элементов это сходство весьма удобно, но в некоторых случаях оно затрудняет полную его очистку. Часто раствор, из которого радиохимик желает выделить актиниевую активность, содержит заметные количества активных редких земель или инертного лантана. Это, например, имеет место при получении актиния бомбардировкой тория или урана на циклотроне, так как при этом образуются активные редкие земли продуктов деления. Отделение Ac^{227} из природных руд усложняется наличием неактивных редких земель. В некоторых случаях эти затруднения отсутствуют, например при выделении актиния из облученного нейтронами природного радия (см. ниже).

Радиохимическое выделение актиния поэтому обычно состоит из двух стадий: 1) из выделения группы актиния и редких земель с использованием или без использования редких земель в качестве носителя и 2) из отделения актиния от редких земель.

Методы группового выделения актиния и редких земель. Осаждение фторида лантана. Индикаторные количества актиния полностью соосаждаются с фторидом лантана. Это осаждение можно провести из кислого раствора в очень широком диапазоне условий, причем оно позволяет освободиться от большого числа элементов. Такой способ очень полезен при обработке циклотронных мишеней из урана, но не применим для растворов тория без предварительного его удаления.

* См. гл. 2.

Несколько элементов, таких, как цирконий и радий, которые в индикаторных количествах сосаждаются с фторидом лантана, можно удержать в растворе добавлением подходящих «удерживающих» реагентов.

Актиний можно снова растворить, обрабатывая фторидный осадок концентрированной щелочью для перевода фторида в гидроокись или действуя кислотным раствором таких комплексообразователей, как борная кислота или ионы алюминия, и осаждая затем из полученного раствора гидроокись лантана. После этого гидроокись можно растворить в любой подходящей кислоте.

Осаждение фторида тория. Если введение лантана нежелательно, его можно заменить торием.

Осаждение гидроокиси. Актиний сосаждается почти количественно с очень большим числом нерастворимых гидроокисей; в частности, для этой цели применялись гидроокиси лантана, железа и тория.

Осаждение с иодатом циркония. Мак-Лейн и Петерсон [5] исследовали сосаждение актиния с иодатом циркония и установили, что при известных условиях происходит количественное сосаждение, но оно очень чувствительно к концентрациям иодата, кислоты и нитрата аммония. Практически иодатное осаждение, вероятно, больше всего применяется как средство удаления элементов, иодаты которых менее растворимы, чем иодат актиния. Например, торий или цирконий можно осадить в виде иодата из растворов, содержащих несколько молей азотной кислоты на 1 л, причем актиний и редкие земли остаются в растворе.

Осаждение фосфата висмута. Мак-Лейн и Петерсон [5] показали, что актиний может быть отделен количественно сосаждением на фосфате висмута из разбавленных азотнокислых растворов, но это осаждение опять-таки весьма чувствительно к концентрациям кислоты и соли и, вероятно, чаще всего применяется как переосаждение для очистки. При осаждении фосфата циркония из 1 н. азотной кислоты и 0,12 М фосфорной кислоты уносится не более 2% актиния.

Осаждение сульфата бария или свинца. При отсутствии в качестве носителя больших количеств редких земель актиний сосаждается почти количественно с сульфатом бария [5, 6]. Сульфат свинца [1 мг свинца в 1 мл], осажденный из 6 М серной кислоты, уносит более 98% актиния, свободного от носителя. Присутствие макроколичеств редких земель (больше чем 0,3 мг/мл) сильно понижает количество сосажденного актиния.

Метод Гайсинского. Один из методов экстракции, разработанный Гайсинским [7] и видоизмененный Мак-Лейном и Петерсоном [8], представляет ныне только исторический интерес, поскольку он применялся при получении $\text{MsTh}_2(\text{Ac}^{228})$ из $\text{MsTh}_1(\text{Ra}^{228})$. Этот метод основан на экстракции сухих азотнокислых солей актиния и лантана абсолютным спиртом. К исходному раствору MsTh_1 добавляется по 1 мг бария, свинца, тория и лантана. После выпаривания раствора досуха твердая смесь приводится в контакт с абсолютным спиртом. Радий остается в твердой смеси, а актиний и лантан (а также немного тория, висмута и свинца) экстрагируются. Эти посторонние элементы удаляют из спирта (торий — осаждением пиридином, а свинец и висмут — в виде сульфидов). Конечный раствор упаривается досуха и получается чистый образец лантана и актиния. Этот метод применялся при исследовании Ac^{225} в цепи распада U^{233} [9].

Экстракция тиофенкарбонилтрифторацетоном. Очень полезным методом, который основан не на осаждении с носителем, является экстракция тиофенкарбонилтрифторацетонового клешиевидного комплекса актиния в неполярные органические растворители

[10] (см. гл. 2). Эта экстракция, как показано на рис. 67, сильно зависит от кислотности. Она затрудняется присутствием в водной фазе неорганических ионов, так же образующих клешневидные комплексы с тиофенкарбонилтрифторацетоном (ТТА). Практически водный раствор перемешивается с разбавленным раствором ТТА в бензоле в течение 10—20 мин., а затем производится разделение фаз. Актиний можно реэкстрагировать в водный раствор простым перемешиванием в течение нескольких минут с разбавленной кислотой. Этот метод не является специфическим в том смысле, что в результате одной экстракции не удастся получить чистую фракцию актиния, но, подбирая комбинацию приемов, можно добиться желаемой специфичности этой методики для актиния. Имеется ряд ионов, которые легко экстрагируются из растворов при более низких рН; среди них четырехвалентные ионы Th(IV), Zr(IV), Pu(IV), Np(IV) и др., а также ионы Rb(II) и Fe(III). Если какие-нибудь из этих ионов присутствуют в больших количествах, их нужно удалить, осуществив подходящее предварительное разделение. Следы этих веществ могут быть удалены предварительной экстракцией с тиофенкарбонилтрифторацетоном при рН, установленном ниже точки, при которой происходит заметная экстракция актиния, например при рН, равном 3,0. После этого кислотность может быть понижена до точки, при которой коэффициент экстракции для актиния становится большим (рН = 5,5 или выше), и актиний переводится в органическую фазу. Экстракция немногих ионов, которые извлекаются в щелочной среде, может быть сведена к минимуму тем, что рН устанавливается при значении, лишь немного большем, чем в точке излома кривой экстракции, когда, по существу, достигается полное извлечение актиния.

Проведены работы по отделению трехвалентных актиноидов от трехвалентных лантанидов (см. стр. 475) экстракцией ТТА при тщательно контролируемых условиях. Отделение актиния от редких земель должно было бы быть очень легким, но оно еще мало изучено и не ясно, может ли такое отделение в лабораторных масштабах быть столь же эффективным, как и для наиболее излюбленного в настоящее время метода — ионного обмена. Холл и Темплтон [11] сообщили об отделении редкоземельных продуктов деления от Ac^{226} экстракцией 3 М ТТА в бензоле при рН, поддерживаемом в пределах 3,0—3,2. Ac^{226} затем экстрагировали 0,15 М ТТА в бензоле при рН от 6,0 до 7,0.

Методы отделения актиния от редких земель — лантанидов. Отделение актиния от редких земель — относительно трудная задача, хоть и далеко не такая сложная как отделение лантанидов друг от друга. В качестве иллюстрации приводится табл. 99, в которой даны кристаллические радиусы Ac(III) , La(III) и первых семи членов семейства лантанидов. Радиус Ac(III) отличается от радиуса лантана значительно больше, чем радиусы ионов лантанидов друг от друга. Поскольку различие этих радиусов в значительной степени определяет изменения в химических константах равновесия реакций разделения этих элементов, то ясно, что любой метод, успешно применяемый для отделения лантанидов друг от друга, пригоден также для отделения актиния. Строго говоря,

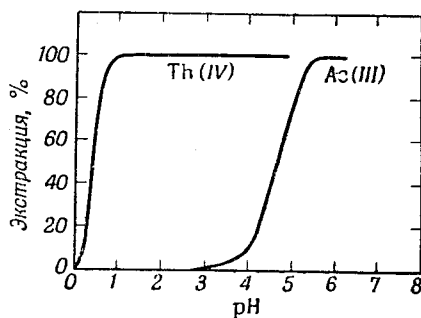


Рис. 67. Экстракция индикаторных количеств [10] актиния и тория из разбавленных растворов азотной кислоты равным объемом 0,25 М раствора ТТА в бензоле.

в химии растворов нужно пользоваться радиусами гидратированных ионов, но при отсутствии удовлетворительных данных предполагается, что этим радиусам свойственны такие же, правда обращенные, относительные различия, как и кристаллическим радиусам.

До введения ионного обмена для разделения актиния и лантана применялся ряд методов осаждения. Среди них были: дробное осаждение оксалата лантана из растворов с контролируемой кислотностью [5, 13—15], дробное осаждение фосфата лантана [5] и дробное осаждение гидроокиси из растворов уксусной кислоты [16]. Эти методы трудоемки, неэффективны и, конечно, не сравнимы с методами ионного обмена, которые рассматриваются ниже. Детально здесь не будет рассматриваться ни история применения ионного обмена для разделения редких земель, ни самый метод. Прекрасное

Таблица 99

Ионные радиусы трехвалентных ионов актиния и лантанидов [12]

Элемент	Порядковый номер	Кристаллический радиус, Å
Актиний	89	1,11
Лантан	57	1,04
Церий	58	1,02
Празеодим	59	1,00
Неодим	60	0,99
Прометей	61	(0,98)
Самарий	62	0,97
Европий	63	0,96
Гадолиний	64	0,94

изложение этого вопроса дано в серии статей, опубликованных химиками Манхаттанского проекта в журнале Американского химического общества [17]. Особенно полезна более поздняя статья Вилкинсона и Хикса [18], так как в ней подробно рассмотрена методика разделения редких земель, образующихся при циклотронной бомбардировке.

Применению этого метода к частной задаче очистки актиния посвящено краткое предварительное исследование Мак-Лейна и Петерсона [19], но, несмотря на то, что в настоящее время природа этих процессов известна значительно лучше, по этому вопросу имеется очень мало опубликованных

данных. Одна ссылка, которая может быть здесь дана, это ссылка на работу Янга [20], применившего элюирование цитратом аммония при рН, равном 5,5, для отделения As^{27} от лантана в колонке из амберлита IR-100. Дальнейшее рассмотрение основано на результатах неопубликованных работ, с которыми автор хорошо знаком.

В настоящее время можно выбрать дауэкс-50, как вероятно, наиболее подходящую для этой цели катионную смолу [21]. Смесь активностей может быть адсорбирована в верхней части короткой хроматографической колонки, и разделение осуществлено элюированием активностей разбавленными растворами цитрата аммония при соответственно выбранном рН. Главным при этом является выбор подходящей кислотности для элюирования. Если выбрать скорость тока и рН близкими к оптимуму разделения отдельных редких земель, то потребуется много времени для элюирования актиния из колонки и объем элюата будет очень велик. Поэтому нужно выбрать заметно большее значение рН, и редкие земли в виде группы очень быстро можно удалить из колонки. Актиний извлекается в течение приемлемого промежутка времени и все же хорошо очищается от редких земель. Можно также редкие земли элюировать при любом избранном рН, а когда химическим или радиохимическим анализом будет установлено, что все редкие земли удалены, нужно резко повысить рН для быстрого извлечения актиния. Так, например, в одной колонке отделение индикаторных количеств As^{25} от индикаторных количеств редкоземельных продуктов деления производилось путем адсорби-

рования смеси из разбавленного солянокислого раствора на колонке из смолы дауэкс-50, представляющей собой коллоидный агломерат диаметром 2 мм и длиной 60 мм. Активность элюировалась 5%-ным раствором цитрата аммония ($\text{pH} = 3,9$) при скорости потока 50 мкл за 2,5 мин. Редкие земли удалялись из колонки в течение 2 час., но актиний не начал элюироваться и в течение 5 час. Он полностью удалился в течение последующих 2—3 час. Точное время элюирования определяется помимо pH рядом причин и для коллоидных агломератов сильно зависит от конкретного образца используемой смолы; поэтому, чтобы добиться разделения в данной обстановке и при данной смоле, условия приходится несколько изменять.

В качестве элюирующего реагента цитрат может быть заменен соляной кислотой. Даймонд, Стрит и Сиборг [22] провели тщательное исследование процесса элюирования ионов редких земель и актинидов из смолы дауэкс-50 растворами соляной кислоты различной мольности. Разделение при 6,2 М HCl (концентрация, при которой происходит наиболее быстрое элюирование) иллюстрируется рис. 68, который показывает, что актиний полностью отделяется от редких земель. Элюирование актиния отнимало значительное время из-за малой скорости тока, но при увеличении скорости тока можно затрачивать меньше времени за счет уменьшения разделения отдельных редких земель.

Элюирование при других концентрациях соляной кислоты показано ниже (см. рис. 74 на стр. 478).

Методы отделения актиния, применимые для специальных задач. Выделение актиния-227 из радия, облученного нейтронами. Получение Ac^{227} из Ra^{226} и последующее отделение путем экстракции тиофенкарбонилтрифторацетоном подробно рассмотрено в гл. 2.

Выделение актиния из ториевых циклотронных мишеней. Двумя другими важными изотопами актиния являются 10-суточный α -излучающий Ac^{225} и 29-часовой β -излучающий Ac^{226} . Эти изотопы обычно получают за счет реакции отщепления, идущей при бомбардировке тория протонами большой энергии. Методика [23], кратко описанная ниже, успешно применяется для этих случаев.

После растворения тория в горячей концентрированной азотной кислоте с катализатором 0,1 н. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ раствор концентрируют упариванием, охлаждают и обрабатывают двойным объемом пентаэфира (дибутокситетраэтиленгликоля). При этом удаляется основная масса тория. Экстракцию повторяют дважды после насыщения водной фазы нитратом аммония. Небольшое количество тория, остающееся в водном слое, осаждают газообразным аммиаком в виде гидроокиси тория, которая уносит из раствора актиний. После этого гидроокись растворяют в минимальном

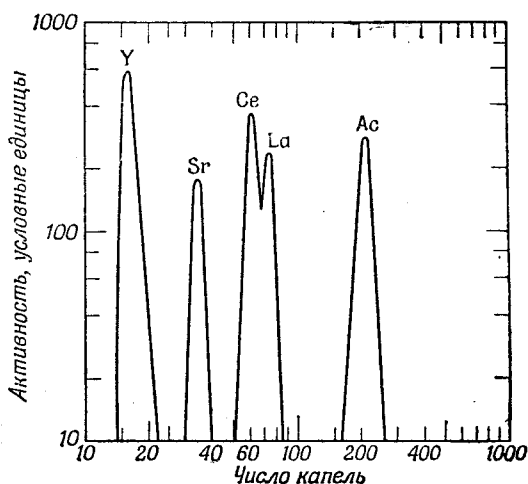


Рис. 68. Элюирование [22] 6,2 М HCl нескольких ионов в индикаторных концентрациях из колонки со сферическими частицами смолы дауэкс-50.

Размеры колонки: высота 100 мм, диаметр 1,5 мм; скорость — 1 капля в 17 мин.; величина капли 30 мкл.

объеме соляной кислоты и разбавляют так, чтобы рН раствора равнялся 2,0. Этот раствор приводят в контакт с двумя частями 0,15 М ТТА в бензоле для экстрагирования оставшегося тория. Затем рН водного слоя повышают до 6,0. Актиний, который не извлекается при рН, равном 2,0, затем экстрагируют в свежую порцию раствора ТТА в бензоле. Актиний реэкстрагируют из бензола при контакте с 0,1 н. HCl . В этом растворе примесями, загрязняющими актиний, являются лишь редкоземельные продукты деления тория под действием частиц большой энергии. Эта смесь активностей адсорбируется на верхней части короткой колонки из смолы дауэкс-50 (аммонийная форма), и 5%-ным раствором цитрата при рН, приблизительно равном 3,9, актиний отделяют от редких земель, как это было описано при рассмотрении ионного обмена.

В этом разделе описаны наиболее пригодные методы радиохимической очистки актиния. Подробное описание элемента, его изотопов и свойств приведено в гл. 2.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ТОРИЯ

В гл. 4 дан составленный Кацином обзор химии тория. В настоящей главе кратко описаны лишь методы выделения, имеющие особое значение при радиохимическом исследовании изотопов тория. Без сомнения, для этой цели можно предложить и много других методов.

Многие изотопы тория получают отделением от радиоактивного материнского вещества. В этом случае радиохимическая очистка заключается главным образом в отделении материнского вещества и задача сводится к выделению тория из простой смеси, что может быть осуществлено непосредственно применением одноступенчатой или двуступенчатой методики. Это, например, имеет место при отделении Th^{229} от материнского U^{233} , Th^{226} от материнского U^{230} или радиотория от старых препаратов мезотория. Если необходимо выделить торий непосредственно из сложной смеси радиоактивных веществ, например, из получаемой при бомбардировке тяжелых элементов частицами большой энергии, то это вполне осуществимо применением подходящих сочетаний отдельных методов, рассмотренных ниже.

Носители тория. Типы осадков, которые, как и следовало ожидать, оказываются подходящими для осаждения тория на носителях, определяются нерастворимостью следующих простых соединений тория: фторида, оксалата, иодата, пероксида, гидроокиси орто-, гипо- и пиррофосфата, хромата, карбоната и др. Некоторые из этих соединений почти совершенно нерастворимы в различных условиях, в то время как растворимость других зависит от кислотности и комплексообразования при наличии избытка реагента. Опишем кратко некоторые наиболее часто применяющиеся носители.

Гидроокисное осаждение. Торий осаждается количественно на многих нерастворимых гидроокисях. Для этой цели использовались гидроокиси лантана, железа и циркония. Применение реактивов, свободных от карбонатов, не является необходимым, так как карбонат тория также нерастворим, если нет избытка щелочных карбонатов.

В некоторых классических исследованиях уранового ряда $\text{Ux}_1(\text{Th}^{234})$ отделялся от урана совместным осаждением гидроокиси железа и ураната аммония с последующим выщелачиванием урана из осадка карбонатом аммония [24].

Иодат циркония. Цирконий в концентрации от 0,1 до 1,0 мг/мл может быть осажден в форме иодата из сильноокислого раствора; при

этом он уносит торий почти количественно. Концентрация иодата не является критической. Элементы, образующие нерастворимые иодаты, также сосаждаются, но многие, такие как уран, отделяются. Если осаждение производится из сильноокислого раствора и осадок промывается раствором, содержащим иодат, то происходит очистка от актиния и от редких земель. При небольшой кислотности и малой ионной силе эти элементы, как показано для актиния Мак-Лейном и Петерсоном [5], могут в значительной степени перейти в осадок. В присутствии церия необходимо до осаждения восстановить Ce(IV) до Ce(III) при помощи подходящего восстановителя, например перекиси водорода.

Иодат циркония можно растворить в азотной кислоте, содержащей сернистый ангидрид или какой-либо иной восстановитель, и цирконий можно пересадить в виде гидроокиси после кипячения раствора для удаления свободного иода.

Гагеман и его сотрудники [9] применили этот метод при исследовании изотопа тория-229 из ряда $4n + 1$. Боллоу [25] применил этот же метод для замены редких земель цирконием в качестве носителя после первоначального лантано-фторидного осаждения.

Фторид лантана. Торий сосаждается количественно из сильно кислых растворов с лантаном в виде фторида. Это очень полезный метод для выделения малых количеств тория из урановых растворов. Фторид можно перевести в гидроокись непосредственным воздействием крепких растворов щелочи или растворить в азотнокислом растворе нитрата алюминия, а затем осадить в виде гидроокиси. Соосаждение загрязняющих редких земель является, конечно, полным. Захватываются также цирконий и барий в индикаторных количествах, но, если ввести в раствор миллиграммовые количества этих веществ, соосаждения не наблюдается; поэтому соосаждение с фторидом лантана служит прекрасным средством освобождения от носителя циркония, примененного на предыдущей стадии.

Экстракция тиофенкарбонилтрифторацетоном. Торий образует клешневидные соединения с большим числом таких реагентов, как салициловая кислота, купферрон, гидрооксихинолин, фениларсоновая кислота и *m*-нитробензойная кислота. Нерастворимость в водных растворах и растворимость многих из этих комплексов в органических растворителях дает возможность применять их для радиохимического разделения. Эти комплексы рассмотрены в гл. 4. Здесь описывается один из них, пожалуй наиболее полезный.

β -Дикетон (ТТА), предложенный Рейдом и Кельвином [26], оказался очень полезным для тория и для других тяжелых элементов (стр. 446). Образование этим реагентом комплексов с торием и их экстракция в бензол впервые были исследованы группой исследователей в Беркли [27, 28] (которая ввела этот комплекс). Гагеман [10] и Гайд и Толмач [29] исследовали зависимость экстракции от кислотности применительно к очистке индикаторных количеств тория. Используя 0,2 М ТТА в бензоле и равный объем индикаторного раствора нитрата иония (Th^{230}), эти исследователи показали, что экстракция тория в бензольную фазу является полной при рН, равном 1, и выше, и быстро падает в растворах с большей кислотностью (см. рис. 67). Такая зависимость от кислотности весьма полезна, так как позволяет легко отделить торий экстракцией в интервале значений рН от 1 до 2 от элементов с меньшим зарядом иона, например от редких земель и щелочноземельных элементов. Такие элементы, как цирконий и протактиний, которые легче экстрагируются, чем торий, остаются в бензольном слое, когда торий реэкстрагируется водным раствором с немного меньшим значением рН.

Ионы, образующие прочные комплексы с торием, мешают, а поэтому экстракцию лучше всего производить из разбавленных растворов азотной, хлорной или соляной кислот. Гайд и Толмач [29] установили, что присутствие нитрата аммония в водном слое мало влияет на экстракцию.

Торий можно отделить от урана, если оба содержатся в малых количествах и если в растворе не содержится большого количества нейтральных солей, но при этом нужно тщательно регулировать pH. Экстракция тория из концентрированных растворов урана проходит неудовлетворительно, и основную массу урана необходимо удалять на каком-нибудь предварительном этапе.

Экстракция ТТА является прекрасным завершающим этапом при выделении малых количеств тория из сложной смеси элементов. Осаждение с такими носителями, как фторид лантана, иодат и гидроокись циркония, можно использовать для удаления основной массы примесей, а конечной очистки и освобождения от носителя можно достичь завершающим циклом экстракций тиофенкарбонилтрифторацетоном.

Экстракция растворителями. При отделении и исследовании изотопов тория экстракция из водной фазы в органическую без использования растворимого в органическом растворителе клешневидного комплекса не нашла большого применения. Это, повидимому, произошло потому, что работы с природными изотопами тория были проведены, когда методы экстракции растворителями еще не были известны, а изотопы, открытые позже, как, например Th^{226} и Th^{229} , легко отделяются от очищенной материнской активности простым осаждением и экстракцией ТТА.

Тем не менее имеются случаи, когда экстракция тория растворителями в макроскопическом масштабе или на индикаторных количествах может оказать большую помощь радиохимии при очистке от элементов с порядковым номером, меньшим 90; поэтому желательно остановиться на этом методе, особенно потому, что в обычной химической литературе экстракция тория освещена очень слабо. Во всяком случае, экстракция протактиния, урана и других тяжелых элементов столь часто проводится из растворов, содержащих также и торий, что очень важно рассмотреть его поведение.

При составлении этого краткого описания использован ряд отчетов [30—34].

Некоторые исследования показали, что известные типы растворителей, такие, как алифатические и ароматические углеводороды, простые эфиры, хлорпроизводные и нитросоединения, а также низшие спирты, вовсе не обнаруживают или обнаруживают весьма ограниченную способность к экстракции тория даже при очень благоприятных условиях высаливания. Растворителями с хорошей экстракционной способностью в азотнокислых системах являются кетоны, эфиры гликолей этилена, диэтилена и тетраэтилена (известные под общим названием «целлозольвы» и «карбитолы») и некоторые другие, как, например, трибутилфосфат. К наилучшим растворителям относятся: метилизобутилкетон, циклогексанон, бутилцеллозольв, дихлортриглицоль, диэтилцеллозольв, дибутилкарбитол, бензилцеллозольв, дибутокситетраэтиленгликоль (пентаэфир) и т. д. При этих растворителях нужно строго поддерживать кислотность водной фазы по азотной кислоте и добавлять нейтральные высаливатели, такие, как нитрат аммония или нитрат кальция. Выбор подходящего растворителя для каждой конкретной задачи должен основываться на ряде факторов, одним из которых является большая экстрагируемость тория. Некоторые из перечисленных здесь соединений с более высокой точкой кипения обладают некоторыми нежелательными физическими характеристиками (значительной вязкостью, тенденцией к обра-

зованию эмульсий и т. п.), что ограничивает их применимость. Многие из них неустойчивы при длительном контакте с растворами высокой кислотности, особенно при повышенных температурах.

Представление об экстракции тория из растворов, содержащих азотную кислоту и азотнокислые соли, можно получить по описанию следующих трех специфических растворителей.

Метилизобутилкетон. При экстракции такими кетонами, как метилизобутилкетон или диизопропилкетон, индикаторных количеств тория из водных азотнокислых растворов с нитратом аммония в качестве высаливателя невозможно достичь большего коэффициента распределения (растворитель : водная фаза), чем 0,15, если даже общую концентрацию нитратных ионов увеличить до 10 М. При низких концентрациях нитрата коэффициент распределения быстро падает до 0,01 или еще ниже. Очень просто найти условия, при которых протактиний и уран экстрагируются в эти растворители из растворов, содержащих азотную кислоту и нитрат аммония, оставляя торий полностью в водной фазе.

В случае применения более сильных высаливателей, например нитратов кальция или алюминия, при поддержании концентрации азотной кислоты в пределах 1—3 М легко получить с метилизобутилкетонем коэффициент распределения 1 : 1 и можно даже довести его до 9 : 1. Например, равным объемом метилизобутилкетона экстрагируется 50 % тория, присутствующего в 1 М растворе по азотной кислоте и 3,5 М по нитрату кальция.

Установлено, что некоторые загрязнения, которые не были удалены в умеренных условиях высаливания при экстракции урана и протактиния, извлекаются при сильном высаливании, необходимом для экстракции тория; это относится и к извлечению тория из такой сложной смеси элементов, как смесь продуктов деления. Тем не менее очистка от большинства элементов почти полная. Например, редкие земли при экстракции удаляются начисто. Для лучшей очистки и количественного извлечения требуется многокаскадная экстракция при противотоке на колонке с насадкой, но для многих целей в радиохимических работах достаточно одной или двух экстракций без противотока.

Указанные кетоны обладают хорошими физическими характеристиками. Реэкстракция тория из кетонов протекает легко при соприкосновении с чистой водой или с разбавленной азотной кислотой.

Диэтилцеллозольв (диэтиловый эфир этиленгликоля). Этот растворитель обладает маложелательными физическими характеристиками по сравнению с метилизобутилкетонем, но он обладает заметно большим сродством к торию. Например, при однократном контакте водного раствора 2 М по азотной кислоте и 8 М по нитрату аммония с равным объемом диэтилцеллозольва извлекается 70 % индикаторных количеств тория. Если водная фаза 1 М по азотной кислоте и 2,5 М по нитрату кальция, экстракция составляет от 70 до 80 % индикаторных количеств тория.

Реэкстракция тория в разбавленные кислоты осложняется сравнительно большой растворимостью [20 % (вес.)] этого растворителя в растворах, не содержащих солей. Эта трудность может быть обойдена либо упариванием, либо осаждением тория из раствора в виде соответствующего соединения.

Пентаэфир (дибутоокситетраэтиленгликоль) [34, 35]. Пентаэфир является прекрасным растворителем тория. Например, индикаторные количества тория извлекаются равным объемом растворителя на 90 % или более из раствора 2 М по азотной кислоте и 1 М или выше по нитрату кальция; 55 % извлекается равным объемом растворителя

из раствора 4 М по азотной кислоте и 80% из раствора 8 М по азотной кислоте. Более 50% тория экстрагируется из раствора 1 М по азотной кислоте и 3 М по нитрату аммония; если же общая мольность нитрата повышается до 10 добавлением нитрата аммония, извлечение по существу оказывается полным. Вязкость пентаэфира до некоторой степени умаляет его достоинства.

При использовании пентаэфира и других растворителей нужно иметь в виду, что значительная часть (25—90% в зависимости от растворителя и состава водной фазы) азотной кислоты извлекается из водной фазы. Если требуется извлечь торий количественно повторной экстракцией в свежую порцию растворителя, нужно восполнить эту убыль кислоты. Не следует также оставлять торий и азотную кислоту в растворителе на длительное время, так как растворители чувствительны к воздействию азотной кислоты.

Ионный обмен. Небольшие четырехзарядные положительные ионы тория относятся к тем ионам, которые наиболее сильно удерживаются катионообменными смолами. Этим обуславливается возможность отделения тория почти от всех других ионов путем сорбции на ионообменной колонке с последующим вымыванием более слабо связанных ионов соответствующим раствором, в большинстве случаев представляющим собой просто раствор минеральной кислоты. Эти методы особенно пригодны, если торий и примеси находятся в незначительных концентрациях. Например, в исследованиях Дайемонда, Стрита и Сиборга [22] рассматривалось элюирование индикаторных концентраций Th(IV) из смолы дауэкс-50, причем в качестве элюирующей жидкости применялась соляная кислота. На той же колонке при условиях, указанных на рис. 68, пик элюирования Th(IV) был расположен примерно у отметки, соответствующей 1100 каплям.

Совершенно ясно, что редкоземельные ионы легко можно вымыть из колонки без всякой опасности удаления тория. Действительно, вымывание тория соляной или азотной кислотой происходит столь медленно, что приходится вводить комплексообразователи, которые снизили бы эффективную концентрацию свободных ионов тория. Пригодными комплексообразователями оказались лимонная, щавелевая и плавиковая кислоты, сульфаты, карбонаты и т. д. Поскольку торий образует с этими ионами более прочные комплексы, чем ионы с меньшим зарядом таких элементов, как редкие земли или щелочные земли, можно произвести отделение тория в обратном порядке. Иными словами, можно произвести сорбцию из разбавленного кислотного раствора смеси ионов в верхнем слое смолы и элюирование с подходящим комплексообразователем (обычно с лимонной или молочной кислотой) для удаления тория из колонки ранее примесей, образующих менее прочные комплексы.

Если учитывать влияние концентрации макроскопического компонента на обменное равновесие, метод ионного обмена может быть применен для удаления малых количеств тория из растворов, содержащих большие количества других ионов, например уранила. По соображениям, вытекающим из закона действующих масс, конкуренция с макроскопическим компонентом за обменные позиции на смоле приводит к понижению адсорбции тория. Практически это означает, что нужно применять более длинную колонку и производить более тщательную отмывку для удаления остатков макроскопического компонента. Обменное равновесие для сорбции малых количеств тория из концентрированных растворов уранила было подробно исследовано Шубертом [36]. Бейн [37], основываясь на работах Шуберта, Рассела и Бойда, проведенных в металлургической лаборатории Чикагского университета, разработал простую ана-

литическую методику выделения малых количеств тория в присутствии больших количеств урана, которая оказалась в равной степени применимой для целей радиохимического выделения, например, для получения из обычного урана индикаторных количеств UX_1 . 0,15 М раствор уранила при кислотности меньшей, чем 0,1 М, медленно пропускается через слой смолы амберлит IR-1 в водородной форме. Некоторое количество урана адсорбируется, но оно устраняется отмывкой 0,25 М H_2SO_4 или 0,5 М HCl . Торий элюируется 1,25 М $NaHSO_4$ и осаждается в виде гидроксида. Количество урана, которое адсорбируется на начальной стадии процесса, может быть значительно понижено добавлением в исходный раствор хлористого гидроксилamina, чтобы связать в комплекс ионы уранила. При этом достигается количественное извлечение тория. Недавно Дирсеном [38] был опубликован метод, который в основном весьма похож на метод Беина. В методе Дирсена UX_1 адсорбируется на вольфатите KS из раствора урана в 2 М соляной кислоте. В дальнейшем UX_1 элюируется 0,5 М щавелевой кислотой.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОТАКТИНИЯ *

Известные изотопы протактиния (массовые числа от 226 до 235), за исключением выделяемых из природных руд Ra^{231} и Ra^{234} , готовят искусственно бомбардировкой тория или урана нейтронами, протонами, дейтронами или ядрами гелия. При такой бомбардировке изотопы протактиния могут быть получены непосредственно в результате первичной реакции или вследствие распада первичных продуктов реакции. Поэтому часто приходится отделять следы протактиния от макроколичеств тория или урана. При бомбардировке таких тяжелых элементов, как торий или уран, всегда играет большую роль реакция деления, поэтому в растворе получается большое количество радиоактивных продуктов деления. Радиохимики должны знать, как отделить этот элемент от больших количеств тория или урана и как очистить его от сложной смеси продуктов деления. Ниже рассматривается несколько приемов разделения и очистки, после чего для специальных условий приводятся некоторые подходящие комбинации этих приемов.

Протактиний является элементом, химия которого еще полностью не выяснена, несмотря на то, что за последние 10 лет было открыто много нового (гл. 5). Он может подвергаться реакциям гидролитической полимеризации невыясненной природы, что приводит к нежелательным и трудно устранимым явлениям, значительно понижающим эффективность и воспроизводимость рассматриваемых ниже методов. Однако химик, обрабатывающий мишени, имеет большое преимущество перед исследователем, интересующимся извлечением Ra^{231} из остатков от переработки руд, так как может быть вполне уверен, что в его исходном кислом растворе мишени протактиний находится в простой ионной форме. Можно избавиться от трудностей при экстракции и очистке протактиния, выделяя сразу протактиний из этих растворов, избегая низкой кислотности и принимая некоторые меры предосторожности, которые будут указаны ниже.

Методы соосаждения при очистке протактиния. Осаждение фосфата циркония. Соосаждение протактиния с фосфатом циркония применялось в самых первых работах по выделению протактиния из урановых руд [39—41]. Это осаждение с носителем можно применять при отделении протактиния от ториевых мишеней [42]. Цирконий

* См. гл. 5.

при концентрациях от 0,1 до 1 мг/мл осаждается избытком ортофосфорной кислоты из крепких растворов азотной и соляной кислоты или из разбавленных растворов серной кислоты. Протактиний при этом извлекается, по существу, полностью, а торий соосаждается лишь в незначительном количестве. Осадок фосфата циркония для удаления загрязнений может быть повторно промыт 6 М HCl. Растворение осадка фосфата циркония может быть достигнуто при помощи сплавления [39, 41] или растворением в плавиковой кислоте с последующим осаждением [42] гидроокиси циркония 4 М NaOH при 0° и растворением гидроокиси в азотной кислоте. Крауз и Гарен [43] ввели другой метод, в котором фосфат циркония сначала растворяют в насыщенной щавелевой кислоте. Затем добавляют ионы бария для осаждения фосфата бария, который служит носителем для протактиния. Этот осадок обрабатывают небольшим количеством 1 М HF и растворяют в 6 М HCl или 10 М HNO₃. Затем раствор доводят до 1 М по алюминию (для связывания F⁻ в комплекс) и производят экстракцию растворителем (см. стр. 457).

Для полной очистки протактиния от активности продуктов деления осаждение фосфата циркония должно сочетаться с другими методами. Этот метод, вероятно, не следует рекомендовать для обработки мишеней, поскольку можно воспользоваться лучшими приемами. Однако данный метод применим в тех случаях, когда из-за указанных выше трудностей, связанных с гидролитической полимеризацией, не пригодны другие более тонкие методы, например экстракция растворителями, экстракция ТТА и т. п.

Осаждение иодата циркония. Это осаждение нельзя применять в присутствии большого количества тория, так как иодат тория почти нерастворим, но для многих растворов осаждение небольших количеств (от 0,1 до 1 мг/мл) циркония или тория в виде иодата является полезным методом концентрирования протактиния. Из-за реакции соляной кислоты с ионами иодата желательно работать с растворами азотной или серной кислоты. Часто применяется 0,3 М концентрация иодата, хотя она и не является критической. Концентрация минеральной кислоты может колебаться в широких пределах, вплоть до нескольких молей на 1 л. Захват протактиния почти количественный. Осадок растворяют в концентрированной соляной кислоте и нагревают до разрушения иодата. Цирконий можно потом переосадить в виде гидроокиси и растворить в любой кислоте.

Стаугтон [44] применил дробное осаждение иодата тория или циркония для концентрирования Ra²³³, отделенного от облученного нейтронами тория. Крауз и Ван-Винкль [45] исследовали схему концентрирования с дробным осаждением и дробным растворением иодата циркония. Они установили также, что из некоторых растворов, в которых Ra²³¹ не соосаждается на двуокиси марганца или не экстрагируется, его можно выделить на иодате циркония.

Осаждение двуокиси марганца. Соосаждение протактиния на двуокиси марганца применялось в первых опытах по выделению природного Ra²³¹ [46] и еще сохранило свое значение как полезный прием выделения протактиния. Ряд экспериментов был проведен Кацином и Стаугтоном [47], чтобы проследить влияние ряда переменных на применимость этого метода к растворам ториевых мишеней. Их исследование показали, что в пределах концентрации азотной кислоты 1—5 М осадок имеет хорошие физические характеристики и является хорошим носителем. Они осаждали 1,5 мг двуокиси марганца из 1 мл, добавляя ионы перманганата к раствору, содержащему ионы двухвалентного марганца. Если концентрация нитрата тория поднималась выше 0,65 М,

соосаждение протаكتиния падало, но оно было достаточно высоким при концентрациях ниже указанной. Следы тория при более низких кислотностях соосаждались почти количественно, но соосаждение резко падало при больших концентрациях тория. Этот эффект можно характеризовать следующими цифрами: при концентрации тория 0,1 мг/мл соосаждается 99% тория, при концентрации тория 10 мг/мл соосаждается 20% и при концентрации 120 мг/мл соосаждается 5% тория. Концентрация кислоты при этих осаждениях не установлена, но при больших кислотностях соосаждение тория уменьшается.

Осадок двуокиси марганца легко растворяется в азотной кислоте с малой концентрацией нитрита или гидроксилamina; его можно растворить также в концентрированной соляной кислоте.

Выделение протактиния на двуокиси марганца не происходит в присутствии ионов фтора, если вначале не удалить мешающие ионы. Очень часто удается соосадить на двуокиси марганца протактиний, который не экстрагируется растворителем из-за образования неизвестных полимерных ионов.

Осаждение фторида лантана. Этот осадок применяется столь часто в качестве носителя для многих элементов (например, для редких земель, нептуния, плутония и тория) из растворов, в которых присутствует протактиний, что необходимо знать его поведение. Доступных работ, в которых критически трактуется этот вопрос, нет, но можно утверждать, что в результатах получается большое различие в зависимости от порядка введения реактивов. Если к моменту введения лантана в растворе присутствуют ионы фтора, соосаждение протактиния будет очень небольшим. Наоборот, если сначала ввести ионы лантана, а затем плавиковую кислоту, то соосаждение будет почти полным. Это не истинное соосаждение, а адсорбция, подобная той, которая наблюдается для индикаторных количеств циркония [48] и бария. Этот эффект можно значительно уменьшить, добавляя несколько миллиграммов циркония в качестве «удерживающего» реагента.

Захват протактиния при осаждении тетрафторида тория невелик, но он может быть весьма большим, если производить осаждение таких двойных фторидов, как фторид тория и калия (K_2ThF_6) или фторид церия и калия (K_2CeF_6), добавлением фторида калия в растворы, содержащие торий или церий.

Осаждение гидроокиси. Можно ожидать, что протактиний будет соосаждаться с любым осадком гидроокиси.

Методы экстракции протактиния. Одним из наиболее полезных методов очистки протактиния является экстракция органическими растворителями из растворов минеральных кислот с участием или без участия нейтральных высаливателей. Этот метод был введен Вольфом и о нем сообщили Гайд и Вольф [49]. Предварительное изучение ряда растворителей показало, что низшие эфиры и многие типы обычных растворителей являются плохими экстрагирующими веществами для протактиния, но некоторые высшие спирты, например гептанол или октанол, и некоторые кетоны, такие, как метилизобутилкетон и диизопропилкетон, оказались превосходными экстрагирующими агентами. Основываясь на соображениях доступности, устойчивости, физических характеристиках и экстрагируемости других элементов, Гайд и Вольф пришли к выбору в качестве лучшего растворителя диизопропилкетона. Более поздние работы, проведенные Оверхолтом и др. [50], показали, что диизопропилкарбинол также является превосходным растворителем для протактиния; в некоторых отношениях ему можно отдать предпочтение перед диизопропилкетонам.

Для общей характеристики экстракции ниже воспроизведено несколько кривых (рис. 69) из работы Гайда и Вольфа по экстрагируемости индикаторных количеств Pa^{233} диизопропилкетонем из водных растворов. В этих экспериментах следы Pa^{233} вводили в водный раствор и приводили его в контакт с равным объемом диизопропилкетона. Результаты представлены на рис. 69 и выражены в процентах экстракции по отношению к исходному составу водной фазы.

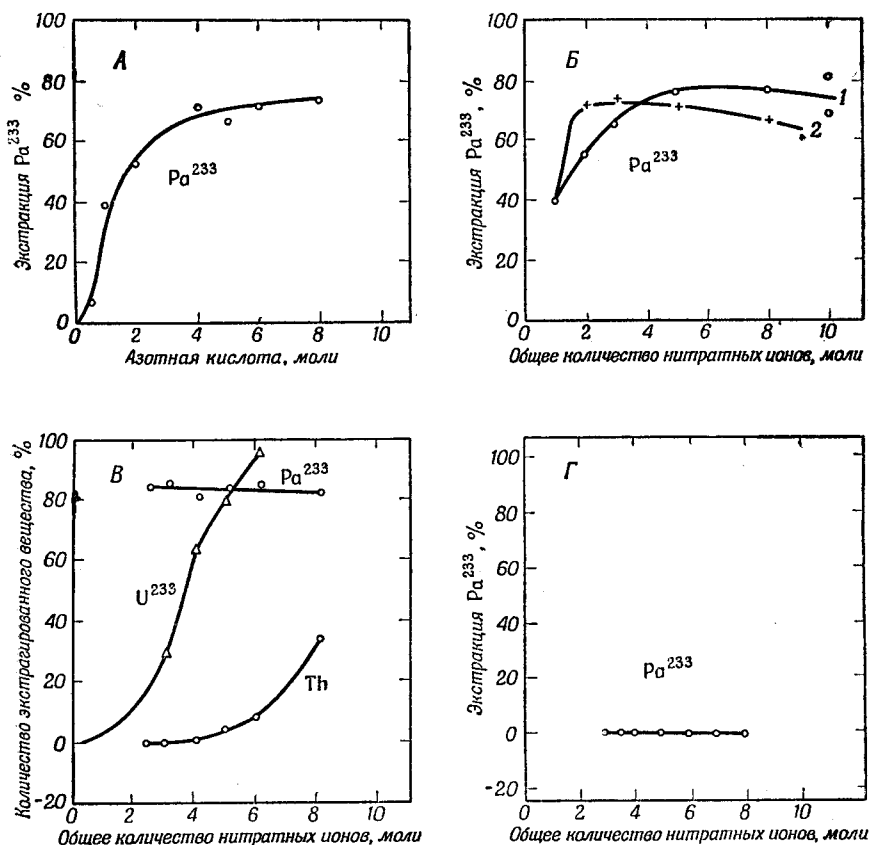


Рис. 69. Экстракция индикаторных количеств протактиния из водного раствора равным объемом диизопропилкетона.

Исходные составы: А — зависимость от концентрации азотной кислоты; Б — 1 М HNO_3 при различных концентрациях NH_4NO_3 (кривая 1); 1 М HNO_3 при различных концентрациях $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (кривая 2); В — 1 М HNO_3 , 1 М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при различных концентрациях $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Г — 0,75 М $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при различных концентрациях $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и рН 1,5.

Анализ кривых рис. 69, а также других кривых Гайда и Вольфа [49] показывает, что для экстракции протактиния весьма характерна большая зависимость от кислотности. При низких концентрациях кислоты экстракция протактиния весьма мала и остается малой даже при больших концентрациях солей. Другой характерной чертой является крутой подъем кривых экстракции к максимуму при сравнительно небольшой общей концентрации соли и кислоты и при условии, что кислотность сохраняется не менее, а даже более чем 1 н. Эти характеристики заметно отличаются от характеристик урана, который можно экстрагировать этими кетонами из растворов с низкой кислотностью, если ввести в них нейтральные соли; кривые экстрагирования имеют S-образную форму и не

достигают максимума, пока раствор не становится почти насыщенным нейтральными солями. Экстракция тория является типичной для многих примесей, которые заметно не экстрагируются, пока не достигнута большая степень высаливания, особенно если для повышения высаливающего действия применяют нейтральные соли, а не азотную кислоту.

Следовательно, экстракцию протактиния следует проводить при большой кислотности (больше 1 М) и при сравнительно низкой суммарной концентрации соли (3—4 М по NO₃), чтобы получить высокое извлечение и свести к минимуму экстракцию нежелательных примесей.

Крауз и Ван-Винкль [51] распространили исследование диизопропилкетона на солянокислые системы и обнаружили подобную же экстрагируемость. Некоторые результаты их работ приведены в табл. 100. Они установили, что соляная кислота имеет преимущества перед азотной для экстракции микроколичеств Ra²³¹, вероятно, из-за большей прочности хлоридных комплексов и меньшей склонности к реакциям гидролиза и осаждения. При обработке мишеней азотнокислые растворы обычно имеют преимущество, так как экстракция из них нежелательных примесей, таких, как железо, окисляется меньшей.

Необходимо дать пояснения по реэкстракции протактиния из органической фазы обратно в водную. Кривые на рис. 69 показывают, что очень разбавленная кислота или чистая вода будет извлекать протактиний из кетонового слоя; этот метод часто применяется на практике. Однако азотная кислота, которая экстрагируется в кетон в количестве 50% или более ее содержания в первичном водном слое, также реэкстрагируется в свежую водную фазу и очень скоро доводит кислотность до точки, при которой коэффициент распределения неблагоприятен для извлечения. Это можно предотвратить, если кетон приводить в соприкосновение с несколькими порциями 0,1 М кислоты. Чистой воды следует избегать, так как опыт показал, что, если извлечение производить в чистую воду, некоторое количество протактиния в результате гидролиза переходит в неэкстрагируемое состояние.

Конечно, возможна и часто бывает полезная отмывка кетона малым объемом водного раствора соответствующего комплексообразователя, чтобы полностью перевести протактиний в небольшой объем воды. В качестве комплексообразователей применялись разбавленные растворы плавиковой кислоты, щавелевой кислоты [45] и перекиси водорода [51].

Если в растворе, из которого желательнее экстрагировать протактиний, присутствуют эти комплексообразователи, то сперва необходимо их удалить. Крауз и Гарен [52] изучали экстракцию диизопропилкарбинолом в присутствии фторидных ионов и установили, что добавление ионов алюминия, борной кислоты или ионов тория связывает ионы фтора в конкурирующие комплексы и восстанавливает экстракцию протактиния до нормальной. Эльсон и его сотрудники [53] нашли, что важным моментом в этом методе является перемешивание растворителя и водного раствора сразу после добавления ионов алюминия, чтобы протактиний переходил в органическую фазу немедленно после разрушения фторидных комплексов, до того как он получит возможность гидролизироваться.

Таблица 100

Экстракция протактиния из солянокислых растворов диизопропилкетонам

Первоначальная концентрация HCl, мол./л	Экстракция индикаторных количеств Ra ²²⁶ равным объемом диизопропилкетона, %
0,8	10
2,4	55
4,8	72
7,2	71
9,6	73

Можно использовать различные вариации метода и оборудования для перемешивания водной фазы и растворителя и для последующего разделения водной фазы и растворителя. Очень удобным методом для растворов мишеней является следующий.

Берут небольшой объем водного раствора (5—30 мл) и взбалтывают с двойным или тройным объемом растворителя в обычной колбе Кельдаля (емкостью 30—100 мл). Кислотность должна быть большой (больше 1 М по HNO_3), и очень часто желательно ввести в раствор нитрат алюминия или другой нейтральный высаливатель, чтобы избежать действия следов ионов фтора или других комплексообразователей, которые могут там присутствовать. В результате этого повышается экстракция примесей, но они могут быть устранены последующими отмывками. Разделение слоев осуществляется замораживанием водной фазы в бане из сухого льда с ацетоном и декантацией органического слоя в другую колбу Кельдаля. В другой колбе для удаления примесей кетон промывают 1 М раствором по азотной кислоте и 2—3 М по нитрату аммония. После замораживания водного слоя растворитель декантируют в другую колбу и обрабатывают другим промывным раствором того же состава. В последней колбе кетон промывают несколькими небольшими объемами 0,1 М HNO_3 для извлечения протактиния из кетона. Затем кетон возвращают в первую колбу. Для восполнения убыли кислоты при экстракции вводят азотную кислоту, и весь цикл экстракции, отмывки и реэкстракции повторяют один или два раза для извлечения протактиния, оставшегося после первого цикла. Конечные слабокислые реэкстракты собирают вместе и упаривают.

В результате ряда таких операций можно получить протактиниевую фракцию, свободную от носителя и от всех или почти от всех примесей.

Экстракция протактиния тиофенкарбонилтрифторацетоном. Тиофенкарбонилтрифторацетон, оказавшийся полезным при экстракции и очистке многих элементов, нашел также применение для очистки протактиния. Повидимому, Ван-Винкль [54] впервые отметил, что при контакте слабокислого раствора следов протактиния с 0,15 М раствором ТТА в бензоле может образоваться клешневидный комплекс протактиния, растворимый в бензоле. Опыты Гагемана, Стадиера и Гиорсо [55] показали, что даже в очень кислых растворах протактиний обладает большой способностью к комплексообразованию и экстрагированию. Это находится в большом противоречии с поведением большинства элементов, экстрагируемых в ТТА, например тория, актиния, редких земель и полония, для которых должна поддерживаться низкая кислотность. Из других элементов, вероятно, только цирконий и гафний [56] в этом отношении похожи на протактиний.

Этот метод очень полезен. Протактиний может быть экстрагирован в бензольный слой и тщательно отмыт 6 М минеральной кислотой для удаления всех или многих примесей, за исключением циркония. Это прекрасный метод освобождения раствора от материала носителя, применяемого на первоначальных стадиях отделения, и он оказался полезным для этой цели при выделении протактиния из различных мишеней, облученных на циклотроне и в реакторах.

Повидимому, эта экстракция подробно не исследована, и было бы полезно ее изучить, как это было сделано Конником и Мак-Ви [56] для циркония.

Мейнке [23] установил, что простая экстракция протактиния в ТТА из сильнокислых растворов ториевых мишеней, бомбардированных частицами большой энергии, обеспечивает столь удовлетворительную очистку

от тория и α -активных загрязнений, что позволяет подробно исследовать короткоживущие α -активные изотопы протактиния.

Отделение протактиния методом ионного обмена. Ценным вкладом в химию протактиния явился метод анионообменной смолы, введенный Краузом и Муром [57]. Протактиний в солянокислом растворе большой концентрации образует отрицательно заряженные комплексы, которые адсорбируются на анионообменных смолах. При изменении концентрации раствора соляной кислоты несорбированная доля протактиния может варьировать в очень широких пределах, как это показано на рис. 70.

Ряд других ионов, например циркония, гафния, тантала и ниобия, образует отрицательно заряженные хлоридные комплексы, но они отличаются по способности к адсорбции, а поэтому применением колонки и подходящим выбором условий элюирования можно добиться эффективного разделения.

Для разделения тория и протактиния Крауз и Мур [57] пропускали 8 н. HCl, содержащую эти элементы, через короткую колонку из смолы дауэкс-AI в хлоридной форме. Торий проходил, не сорбируясь. Протактиний в колонке тщательно промывали 8 н. HCl для удаления следов тория и других загрязнений и затем быстро вымывали 1—4 М соляной кислотой.

Для очистки протактиния применялись также катионообменные смолы. Можно отметить следующие системы. Эльсон, Селлерс и Джон [58] адсорбировали смеси протактиния и тория на таких катионных смолах, как амберлит IR-1 и IR-100, и исследовали элюирование протактиния насыщенными растворами щавелевой кислоты. Установлено, что наилучшим является интервал pH от 3,0 до 5,0. Салливен и Стаднер [59] адсорбировали протактиний и торий на смоле дауэкс-50 и исследовали процесс элюирования растворами серноокислого аммония.

Примеры полных методик очистки протактиния. В качестве примера удачного сочетания приемов, описанных в предыдущих разделах для частных задач, описывается методика, примененная Стаднером и Гайдом [60], для выделения Ra^{230} из мишеней металлического тория, бомбардированных на циклотроне дейтронами с энергией 19 Мэв или ионами гелия с энергией 44 Мэв.

Бомбардированную поверхность толстого ториевого диска спиливали на глубину 0,03 дюйма (0,76 мм), и опилки растворяли в концентрированной азотной кислоте. В качестве катализатора растворения применяли небольшое количество F^- . Кислый раствор выпаривали до начала кристаллизации, смешивали с разбавленной азотной кислотой, переливали в 100-миллилитровую колбу Кьельдаля и насыщали азотнокислым аммонием.

Уран удалялся полностью экстракцией этиловым эфиром. Затем кислотность водного слоя повышали до 2 М по HNO_3 и протактиний экстрагировали диизопропилкетонем, как описано на стр. 457 и следую-

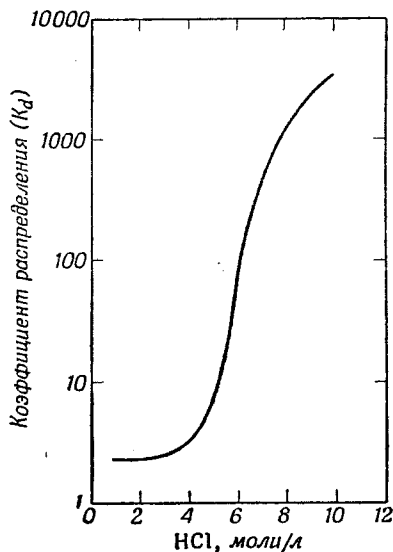


Рис. 70. Распределение индикаторных количеств Ra^{233} между анионной смолой дауэкс-AI и соляной кислотой после трех дней равновесия [57].

K_d — отношение количества Ra^{233} в 1 г смолы к количеству его в 1 мл раствора.

ших. Кетоновый слой промывали тремя отдельными порциями 3 М NH_4OH и 1 М HNO_3 . Конечный протактиний реэкстрагировали в 0,1 М HNO_3 и концентрировали выпариванием.

Другое сочетание приемов, предложенное Гагеманом, Стаднером и Гиорсо [55] для очистки Pa^{233} , полученного в металлическом тории облучением нейтронами, заключается в следующем.

Облученный металлический торий растворяли в HNO_3 с небольшим количеством F^- в качестве катализатора. В водный раствор вводили $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, чтобы раствор стал 2,5 М по $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1 М по HNO_3 и 0,42 М по ThNO_3 . Главную массу U^{233} удаляли эфирной экстракцией, вслед за чем Pa^{233} отделяли экстракцией диизопропилкетонам. Дальнейшую очистку осуществляли трехкратным осаждением MnO_2 , причем 1 мг/мл MnO_2 последовательно осаждали из раствора HNO_3 и снова растворяли в HNO_3 в присутствии NaNO_2 . После третьего осаждения раствор доводили до 3,5 М по $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 1 М по HNO_3 и снова экстрагировали этиловым эфиром, чтобы добиться полного удаления урана. Протактиний вновь соосаждали на MnO_2 , растворяли в концентрированной HCl и разбавляли до кислотности 0,5 М; протактиний экстрагировали 0,15 М раствором ТТА в бензоле.

Третья методика, примененная Мейнке [23] для исследования изотопов протактиния, образующихся при бомбардировке металлического тория протонами с энергией до 348 Мэв, заключается в следующем.

Бомбардированную мишень из металлического тория растворяли в концентрированной HNO_3 с 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в качестве катализатора. Раствор разбавляли примерно до 4 н. по HNO_3 и до концентрации тория меньшей чем 0,65 М. Добавляли избыток Mn^{2+} и KMnO_4 и осаждали 1,5 мг/мл MnO_2 для захвата протактиния. MnO_2 растворяли в малом количестве 4 М HNO_3 в присутствии NH_2OH . MnO_2 переосаждали и вновь растворяли три раза, чтобы довести конечный раствор до нескольких миллилитров. После доведения раствора до 6 М по HNO_3 или HCl экстрагировали двумя или тремя объемами диизопропилкетона приемами, описанными на стр. 457 и сл. Кетоновую фазу промывали три раза раствором 1 М HNO_3 и 3 М NH_4NO_3 . Затем протактиний реэкстрагировали в 0,1 М HNO_3 . Протактиний дополнительно извлекали повторным циклом экстракций со свежими порциями кетона. Все дециноральные по азотной кислоте реэкстракты объединяли, доводили до 6 М HNO_3 и обрабатывали равным объемом 0,4 М ТТА в бензоле. Бензольный раствор протактиниевого комплекса ТТА промывали один раз 6 М HNO_3 .

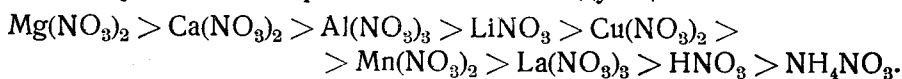
РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА УРАНА

В гл. 6 (см. также [61, 62]) подробно обсуждались химические свойства макроскопических количеств урана. Настоящий раздел посвящен очистке малых количеств урана в области от одного миллиграмма до индикаторных концентраций, когда урановая фракция становится объектом радиохимии. Обработка урановых мишеней, служащих исходным материалом для получения других тяжелых ядер, рассматривается в других разделах этой главы.

Эфирная экстракция. Одним из методов, имевших наибольшее значение при радиохимическом исследовании урана, является, несомненно, метод экстракции этиловым эфиром. Среди элементов периодической системы имеется немного элементов, которые экстрагировались бы в такой степени. Из смеси продуктов деления совместно экстрагируются свободные галоиды и очень мало других элементов. Могут экстрагироваться еще два элемента, это нептуний и плутоний, однако многие изо-

топы урана были приготовлены для исследования при бомбардировке тория, а в этом случае плутоний и нептуний не образуются. Если присутствуют нептуний и плутоний, то задачу облегчают применением подходящих условий для восстановления этих элементов до более низких валентных состояний, при которых они не экстрагируются. Это можно легко осуществить без восстановления шестивалентного урана, как это рассматривается ниже (стр. 467). Протактиний и торий не экстрагируются, за исключением специальных весьма жестких условий высаливания.

Растворимость уранилнитрата в органических растворителях была показана еще в 1805 г. [63], и этот метод часто применялся в ранних работах по исследованию природных радиоактивных рядов. Манхаттанский проект поднял интерес к этому методу, и многочисленные исследователи занялись изучением экспериментальных факторов, влияющих на экстракцию урана и других элементов этиловым эфиром и другими органическими растворителями. Хотя весомые количества урана частично могут быть экстрагированы без применения дополнительных высаливателей, считают, что в обычных условиях они играют весьма важную роль. Гельман и Вольф [64] и Кацин и Гельман [65] исследовали, например, влияние некоторых азотнокислых солей при различных концентрациях на экстракцию следов урана. В их экспериментах кислотность поддерживалась 0,5 М по HNO_3 , и определялся процент экстракции для эквивалентного объема эфира. Для каждого высаливателя процент экстракции оказывался ничтожным при низкой мольности нитратных ионов и возрастал до максимума при общей мольности нитратных ионов в пределах от 5,5 до 10 М. Порядок эффективности высаливателей при больших процентах экстракции оказался следующим:



Относительный порядок несколько изменяется в области пониженной экстракции урана (30—50%) или в присутствии азотнокислого тория. Некоторые характерные значения приведены в табл. 101. В качестве высаливателей рекомендуется применять азотнокислый магний и азотнокислый аммоний в присутствии азотной кислоты 0,1—1 М. Несмотря на свою сравнительно слабую способность к высаливанию, азотнокислый аммоний часто применяется, потому что экстракция загрязнений при этом также невелика и соль, попадающая в конечную урановую фракцию путем механического захвата или каким-либо иным путем, легко может быть устранена действием царской водки или прокаливанием. Если для тщательного исследования излучения требуются образцы урана, абсолютно свободные от посторонних твердых примесей, последнее обстоятельство может иметь большое значение.

Экстракция азотной кислоты в эфирную фазу сравнима с экстракцией урана; например, из водного раствора 0,5 М по HNO_3 и 9,5 М по NH_4NO_3 экстрагируется 60% кислоты. Очень важно учитывать это потому, что часто уран реэкстрагируют из эфирной фазы в чистую воду; кислота, сопровождающая уран, может подкислить воду до такой степени, что реэкстракция окажется неполной. Этого лучше всего удастся избежать, поддерживая небольшую кислотность исходной водной фазы. Экстракция урана не зависит так сильно от кислотности, как экстракция других тяжелых элементов, и можно получить высокий процент экстракции при понижении кислотности водной фазы вплоть до 0,03 М HNO_3 . Экстракция загрязнений заметно понижается при кислотностях, меньших чем 1 М.

Таблица 101

Экстракция тория и следов урана этиловым эфиром [64]

Первоначальный состав водной фазы				Извлечение равным объемом раство- рителя, %	
HNO_3 , мол./л	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, мол./л	добавка соли нитрата	общая концен- трация ионов нитрата, мол./л	уран	торий
3	0	Нет	3	23	
7	0	»	7	62	
7	0,25	»	8	47	21
0,5	0	5 M NH_4NO_3	5,5	25	
0,5	0	9,5 M NH_4NO_3	10,0	60	
0,5	0,25	7,5 M NH_4NO_3	9,0	60	1,2
0,5	0	1,55 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	3,6	38	
0,5	0	2,5 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5,5	99	
0,5	0,25	2,0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5,5	99	0,31
0,5	0,25	1,33 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	5,5	63	2,8
0,5	0,25	2,0 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	7,5	57	17,6

Любые ионы, образующие прочные комплексы с ураном, как, например, ионы фтора, сульфатные и фосфатные ионы, сильно мешают экстракции урана. Иногда это свойство может быть использовано, например, для реэкстракции и одновременно для концентрирования урана из органического раствора в небольшом объеме сульфата аммония.

Если система, из которой нужно экстрагировать уран, сравнительно проста и, в частности, если нет надобности добиваться очень большого коэффициента очистки от радиоактивных загрязнений, однократная экстракция приводит к удовлетворительным результатам. При наличии продуктов деления или других сложных смесей обычно требуется повышенная очистка путем нескольких повторных экстракций. Можно сконструировать полуавтоматическое лабораторное оборудование, чтобы произвести это методом прерывной или непрерывной экстракции. Ниже описана очень простая методика, которая часто применялась, когда это допускалось уровнем активности.

Урановый раствор доводят до минимально возможного объема; для миллиграммовых масштабов предлагается доводить объем до 3 мл. Этот раствор переводят в колбу Кьельдаля емкостью 30 мл, наполненную твердым азотнокислым аммонием, и кислотность доводят примерно до 1 M по HNO_3 . Три объема чистого этилового эфира взбалтывают с этим раствором в течение 1—2 мин. Водную фазу вымораживают в бане из сухого льда с ацетоном, после чего эфир переводят во вторую колбу Кьельдаля емкостью 30 мл, содержащую 5 мл раствора 0,1 M по HNO_3 и 10 M по NH_4NO_3 . Через 1—2 мин. после контакта с этим промывным раствором эфир переносят в третью колбу, содержащую свежие 5 мл промывного раствора. Двух или трех промывок оказывается достаточным для большинства радиохимических экспериментов лабораторного масштаба. В последней колбе эфир приводят в контакт с чистой водой. Это составляет один цикл. Эфир возвращают в первую колбу, добавляют небольшое количество азотной кислоты для возмещения извлеченной кислоты в первом цикле. Для достижения большого извлечения урана (с нитратом аммония в качестве высаливателя) нужно провести четыре

цикла. Если в качестве высаливателя пользуются нитратом магния, достаточно проведения двух циклов. Объединенные растворы можно упарить для отгонки растворенного эфира и уменьшения объема.

Другие растворители для урана. Проверена способность многочисленных органических растворителей различного типа к экстрагированию урана из солевых водных растворов и установлено, что многие из них обладают экстракционной способностью, сравнимой или много большей, чем у этилового эфира. Вообще растворители, которые, как было указано выше, обладают большой экстракционной способностью по отношению к торию или к протактинию, экстрагируют также уран и обычно в большей степени. Так, в качестве примера растворителей можно привести из обзора Джонсона и Ньютона [30] дибутилцеллозольв, дибутилкарбитол, дибутокситетраэтиленгликоль (пентаэфир), ряд ацетатных эфиров и метилизобутилкетон. Для целей очистки в небольшом лабораторном масштабе этиловому эфиру обычно отдается предпочтение, так как большая специфичность и лучшие физические характеристики дают преимущество по сравнению с лучшей экстракционной способностью некоторых других растворителей. Тем не менее нужно иметь в виду возможность замены.

Осаждение урана. Щелочи. В лишенных карбоната растворах уранила уран осаждается количественно в виде биураната при добавлении аммиака или щелочей. Индикаторные концентрации могут быть соосаждены количественно с любыми обычными нерастворимыми гидроокисями.

Уранилацетат натрия. Вследствие специфичности осаждения ионов уранила в виде уранилацетата натрия, оно часто применяется для очистки урана. Использование уранилацетата в качестве носителя ионов нептунила и плутонила рассмотрено на стр. 471. Для осаждения предложены, например, такие условия: 5 М NaNO_3 , 1 М CH_3COOH и 0,5 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Растворимость при этих условиях составляет около 100 мг/л. Индикаторные концентрации урана соосаждаются с нептунилацетатом или плутонилацетатом натрия.

Уранилфосфат аммония. Это нерастворимое соединение шестивалентного урана сравнимо по специфичности с уранилацетатом натрия и вместе с тем обладает преимуществом, заключающимся в том, что оно осаждается при заметно больших кислотностях. Физические характеристики этого соединения делают его весьма полезным в качестве соединения для циклотронных мишеней, когда бомбардировке подвергаются несколько миллиграммов урана. В этом случае для приготовления образца к раствору уранилнитрата добавляют избыток нитрата аммония, несколько капель фосфорной кислоты и аммиак в количестве, достаточном для осаждения этого медленно образующегося соединения [66]. Во избежание трудностей при растворении мишени после бомбардировки соединения просушивают легким нагреванием на лампе, но не прокаливанием.

Пероксид. Соли уранила можно осаждать 30%-ной перекисью водорода в виде соединения $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Перекись водорода не должна быть в избытке. Это также весьма специфичное осаждение, при котором мешают лишь такие элементы, как торий и плутоний; вместе с тем присутствующие в растворе анионы имеют склонность к соосаждению.

Иодаты, фториды и оксалаты. При изучении процесса выделения нептуния и плутония из растворов уранила методом соосаждения получено много сведений относительно поведения шестивалентного урана. Можно утверждать, что вообще уран в форме уранила не соосаждается из кислых растворов, содержащих соединения нижеперечисленного типа.

1. Фториды, например фторид лантана, или двойные фториды, такие, как KPrF_6 . Заметное соосаждение может происходить при большом количестве носителя или при концентрации урана, превосходящей 0,5 М. Для лучшей очистки урана (соосаждение, меньшее 0,1 %) концентрация носителя должна быть снижена до величины, меньшей чем 0,2 мг/мл, причем, чтобы использовать преимущество сильного комплексообразования сульфатных ионов с ионами уранила, осаждение следует производить из раствора серной кислоты.

2. Иодат церия (IV), циркония и т. п.

3. Оксалат церия (V), тория и т. п.

4. Сульфат бария.

5. Фосфат циркония.

6. Арсенит висмута.

Осаждение урана других валентностей. Уран существует в положительных трех-, четырех-, пяти- и шестивалентных состояниях, но в опубликованных радиохимических исследованиях обычно описываются работы с положительным шестивалентным состоянием. Трехвалентное состояние может быть получено в водном растворе лишь при очень жестких восстановительных условиях, причем оно очень неустойчиво по отношению к иону водорода. Положительное пятивалентное состояние может быть получено и исследовано в водных растворах [67], но условия, необходимые для этого, столь жестки, что от использования его в радиохимии приходится отказываться. Четырехвалентное состояние вполне достижимо в сильно восстановительных условиях. Поведение в отношении соосаждения в этом состоянии тщательно не изучалось, но, вероятно, оно похоже на поведение Np(IV) и Pu(IV) . Радиохимики мало использовали четырехвалентное состояние, так как потребности большинства проблем, связанных с очисткой, удовлетворялись эфирной экстракцией и соосаждениями, особенности которых были только что рассмотрены. Практические трудности восстановления U(VI) до U(IV) имеют большое значение для отделения других элементов из растворов урана. Если бы уран легко восстанавливался, отпали бы многие схемы, рассмотренные на стр. 467 и сл. Во многих случаях трудность восстановления шестивалентного урана вопрос скорее кинетики, чем термодинамического потенциала. Например, сернистый газ в азотнокислых растворах способен восстанавливать U(VI) , так же как и в случаях Np(VI) и Pu(VI) , но восстановление U(VI) происходит медленно.

Органические соединения урана. Исследователи, интересовавшиеся нахождением новых реактивов для обнаружения и определения малых количеств урана, сообщили о сотнях органических соединений, образующих осадки или сильно окрашенные комплексы с четырехвалентным и шестивалентным ураном. Подробный перечень их приведен Вейером [68]. Многие из них относятся к типу клешневидных внутренних комплексов, причем, как и следовало ожидать, некоторые из этих комплексов растворимы в органических растворителях, что дает возможность использовать их при радиохимическом отделении небольших количеств урана. Например, диэтилдитиокарбамат в растворе амилацетата [69] применялся для экстрагирования урана из ториевых растворов. При такой экстракции pH нужно поддерживать в пределах от 2 до 3. Рис [70] изучил процесс отделения урана от тория путем экстракции урана из азотнокислых или сернокислых растворов тория в органический растворитель метил-изобутилкетон в виде роданидного комплекса уранила.

Вудард, Ли и Тильсон [71] сделали обзор и провели экспериментальное исследование экстрагируемости растворителями ряда таких клешневидных соединений, в частности, применительно к четырехвалент-

ному урану. Для получения заметной экстракции в случаях большинства изученных соединений нужно было работать при низкой кислотности, и лишь для некоторых из них, таких, как купферрон (аммониевая соль фенилнитрозогидроксиламина), низкая кислотность не обязательна. Примером других исследованных соединений могут служить бензогидроксаямовая кислота, бензоилмуравьиная кислота и салициловая кислота. Другой обзор комплексов шестивалентного урана был сделан Невилем [72].

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ

За 13 лет, прошедших с момента открытия первых изотопов нептуния и плутония, сведения, касающиеся свойств этих элементов, увеличивались с быстротой, небывалой в истории химии. Развитие этих исследований описано в обзорных статьях этого тома (см. также [120]). Очевидно, что возможность построения множества схем радиохимического выделения и очистки нептуния и плутония опирается на имеющиеся подробные сведения, относящиеся к степеням окисления этих элементов, их устойчивости в растворах различного состава, растворимости различных соединений, кинетике окислительно-восстановительных реакций и к поведению этих элементов в отношении соосаждения, экстракции растворителями и ионного обмена.

Здесь рассматриваются лишь те методы радиохимического разделения, которые себя оправдали при многократном применении, причем упор делается на выделение плутония из образцов, полученных на циклотроне или в ядерном реакторе. Так, например, методы ионного обмена не включены в этот обзор, хотя они могут с успехом применяться в ряде случаев. Рассматриваемые приемы или соответствующие сочетания их поставили большое число общих радиохимических проблем. Плутоний и нептуний рассматриваются совместно из-за большого сходства между ними и из-за того, что они часто находятся одновременно в растворах мишеней. Очень часто сначала выделяется нептуний-плутониевая фракция, а затем проводится разделение внутри ее.

Поведение нептуния и плутония при соосаждении. Поведение плутония при соосаждении и в несколько меньшей степени нептуния было исследовано для большого числа соединений. Лидер [73] написал хороший обзор по поведению плутония при соосаждении, включая и механизм процесса соосаждения для многих специальных случаев. В табл. 102 дается примерный, ни в какой мере не исчерпывающий перечень соединений, проявивших себя хорошими носителями плутония и нептуния для какой-либо одной или нескольких степеней окисления. Пятивалентный плутоний в этой таблице не указывается, так как он в кислых растворах неустойчив по отношению к реакциям диспропорционирования на четырехвалентный и шестивалентный плутоний. Трехвалентный нептуний опущен из-за его неустойчивости против окисления в большинстве растворов. Замечено, что нептуний и плутоний одинаково ведут себя при разделении, если они находятся в одинаковых степенях окисления, но в разных валентных состояниях их поведение при разделении совершенно различно. Это различие в поведении дает возможность применения очень эффективного средства удаления загрязняющих элементов, известного под названием окислительно-восстановительного очистительного цикла. Этот метод не применим к таким элементам, как торий, которые обладают в растворе только одной степенью окисления. По этому методу плутоний или нептуний соосаждают с каким-либо соединением — носителем, чтобы отделить его от элементов, которые не захватываются этим

носителем. Затем плутоний переводят в валентное состояние, в котором он не соосаждается при повторном образовании того же самого нерастворимого соединения. При этой операции избавляются от загрязнений, последовавших за плутонием при первом осаждении. Этот процесс можно повторять до достижения нужной степени очистки. Данный метод не пригоден для загрязнений, схожих в отношении восстановления, окисления и соосаждения с элементом, подлежащим очистке.

Таблица 102

Соосаждение индикаторных количеств плутония и нептуния в основных валентных состояниях^a

Состав носителя	Pu (III)	Pu (IV)	Pu (VI)	Np (IV)	Np (V)	Np (VI)
Гидроокиси	C	C	C	C	C	C
Фторид лантана	C	C	HC	C	C	HC
Фосфаты						
фосфат циркония	HC	C	HC	C		HC
пирофосфат тория	HC	C	HC			
гипофосфат тория		C	HC			
гипофосфат урана (IV)		C	HC			
Оксалаты						
оксалат тория	C	C	HC	C		
оксалат урана (IV)	C	C	HC			
оксалат висмута	C	C	HC			
оксалат лантана	C	C	HC	HC		
Иодаты						
иодат циркония		C	HC			
иодат тория		C	HC	C		HC
иодат церия (IV)		C	HC			
Уранилацетат натрия	HC	HC	C	HC	П	C
Фениларсонат циркония	HC	C	HC	C	П	HC
Пероксид тория		C		C		
Арсонат висмута		C	HC			

^a Буква С показывает, что при соответствующих условиях наблюдалось почти количественное соосаждение. Буквы HC означают, что осаждение при соответствующих условиях меньше чем 1—2%. Буква П показывает промежуточный процент соосаждения.

Для нептуния и плутония разработаны циклы очистки с применением таких носителей, как фторид лантана, фосфат циркония, уранилацетат натрия, фениларсонат циркония и оксалат тория. Обычно используют четырехвалентное и шестивалентное состояния, но разработаны также циклы, основанные на различии в соосаждении трехвалентного и четырехвалентного плутония, например, с фениларсонатом циркония. Нептуний восстанавливается и удерживается в трехвалентном состоянии с большим трудом; поэтому это состояние не подходит в практических условиях для данной модификации метода.

Окислительно-восстановительный цикл, помимо отделения других элементов от нептуния и плутония, часто применяется для отделения этих элементов друг от друга. Различие в устойчивости степеней окисления и кинетике изменения валентного состояния позволяет получить нептуний и плутоний в одном растворе в разных валентных состояниях

и использовать различие в их поведении для разделения. Любые условия, достаточные для восстановления нептуния до четырехвалентного состояния, приводят к восстановлению плутония до трехвалентного состояния. Основой большинства применяемых схем разделения является приведенное выше обстоятельство, а также большая скорость окисления нептуния от четырехвалентного состояния до шестивалентного под действием некоторых реактивов, таких как броматные ионы.

Отдельные примеры этого метода очистки и отделения будут рассмотрены в циклах фторида лантана, фосфата циркония и уранилацетата натрия.

Лантанфторидный цикл. Соосаждение нептуния с фторидом лантана [74] применялось в первых экспериментах, проводившихся с элементом 93. Аналогично соосаждение плутония с фторидом лантана и лантанфторидный цикл применялись в самый ранний период исследования плутония [75, 76] для очистки плутония и его отделения от нептуния. Соосаждение с фторидом лантана и лантанфторидный цикл остаются важными приемами в радиохимических работах и полезны в качестве первой стадии при выделении нептуния и плутония из бомбардированных урановых мишеней.

Нептуний в виде $Np(IV)$ и плутоний в виде $Pu(III)$ или $Pu(IV)$ практически количественно захватываются при осаждении фторида лантана в определенной области кислотности в растворах соляной, азотной или серной кислоты. Большая очистка (коэффициент очистки, больший чем 1000) от урана получается в растворах серной кислоты, так как сульфатные ионы образуют прочные комплексы с ионами уранила. В шестивалентном состоянии нептуний и плутоний не захватываются. Ниже приводится типичная последовательность операций при переработке мишеней.

Циклотронную мишень из металлического урана или из его оксида растворяют в концентрированной азотной кислоте, частично упаривают для удаления избыточной кислоты и разбавляют до конечной 0,5 М концентрации урана. Затем добавляют носитель — лантан (0,1—0,5 мг/мл) — и в течение нескольких минут через раствор пропускают SO_2 . Этот раствор переводят в сосуд, стойкий к плавиковой кислоте, и добавляют HF , чтобы сделать раствор 1—3 М по HF . Осадок фторида лантана центрифугируют и промывают несколькими миллилитрами промывного раствора (1 М по HNO_3 и 1 М по HF , содержащий SO_2). Осадок растворяют в небольшом объеме концентрированной азотной кислоты, насыщенной H_3BO_3 или содержащей ионы алюминия или циркония (для связывания ионов фтора в комплекс), разбавляют несколькими миллилитрами воды с SO_2 и переосаждают добавлением HF . Промытый осадок фторида переводят в гидроокись повторной обработкой крепким раствором едкого кали (не содержащего карбоната). После промывки гидроокись растворяют 1 М HNO_3 , и нептуний и плутоний в растворе окисляют до шестивалентного состояния добавлением $KBrO_3$ до 0,15 М концентрации и нагреванием при 95° в течение 20 мин.; затем для осаждения LaF_3 добавляют HF . Для окисления могут служить также ионы двухвалентного серебра. Указанный выше осадок, уносящий почти всю активность (главным образом активность редкоземельных продуктов деления, соосаждающихся с фторидом лантана), выбрасывают. Плавиковую кислоту, применяемую на этой ступени, предварительно обрабатывают раствором, содержащим пероксидисульфат для удаления восстанавливающих примесей. Через маточный раствор пропускают газообразный SO_2 (или раствор бромата разбавляют в несколько раз раствором SO_2) для разрушения избыточного бромата и восстановления нептуния и плутония до

состояния, при котором они захватываются фторидом лантана. Восстановление нептуния сернистым ангидридом до Np(IV) происходит в присутствии F^- тотчас же [77], но при наличии плутония на это требуется от 15 до 30 мин. Дополнительно вводят лантан и осаждают в виде LaF_3 . После перевода фторида в гидроокись, как описано выше, гидроокись растворяют в какой-либо кислоте, выбор которой зависит от характера дальнейшей работы с препаратом.

При разделении плутония и нептуния этот цикл видоизменяют; в качестве окислителя применяют также бромат, но раствор не подогревают или не оставляют его стоять более 20 мин. Окисление Pu(III) до Pu(IV) происходит быстро, а окисление Pu(IV) или Np(IV) до шестивалентного состояния в холодном растворе бромата происходит очень медленно. Однако показано, что окисление Np(IV) броматом заметно катализируется ионами фтора [77]; полное окисление достигается за время осаждения фторида лантана. Для плутония (IV) это каталитическое действие сколько-нибудь заметно не обнаруживается, и он соосаждается с фторидом лантана.

Если требуется большой коэффициент отделения от урана, как в случае отделения изотопов нептуния от бомбардированных в циклотроне миллиграммовых количеств U^{233} , цикл с фторидом лантана следует повторить, заменив азотную кислоту 1 М H_2SO_4 и снизив количество лантана (носителя) до 0,2 мг/мл или даже до еще меньшей величины. Прочные комплексы сульфата и сокращение количества носителя сильно уменьшают соосаждение урана (от 0,01 до 0,1% на одно осаждение даже в случае индикаторных количеств урана).

Соосаждение некоторых элементов, таких, как цирконий и щелочные земли (они захватываются в индикаторных, но не в миллиграммовых количествах), можно избежать добавлением к первоначальному раствору инертного «удерживающего» реагента. Магнуссон, Томпсон и Сиборг [78] нашли, что до лантанфторидного цикла целесообразно провести цикл осаджений двуокиси марганца для удаления протактиния, который иначе соосаждался бы с первым фторидом лантана.

Лантанфторидный цикл явился главным средством очистки при первом выделении весомых количеств нептуния [79] и плутония [80].

Фосфатноциркониевый цикл. По соосаждению с фосфатом циркония четырехвалентные нептуний и плутоний похожи на другие четырехвалентные ионы, такие, как Th(IV) и Ce(IV) . В шестивалентном состоянии они не соосаждаются. Эти обстоятельства служат основой фосфатноциркониевого цикла, подобного лантанфторидному циклу. Ниже приводится один из вариантов [78] этого цикла применительно к нептунью.

Раствор урановой мишени доводят приблизительно до 3 М по HNO_3 , 0,01 М по Zr(IV) , 0,001 М по Ce(IV) и 0,02 М по NaBiO_3 . Для окисления нептуния до шестивалентного состояния раствор нагревают в течение одной минуты, а затем для осаждения фосфата циркония доводят его до концентрации 0,5 М по H_3PO_4 . Раствор прогревают в течение одной минуты для коагуляции осадка и затем центрифугируют. Маточный раствор, содержащий шестивалентный нептуний, восстанавливают избытком $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ для разрушения бромата и доводят до 0,01 М по $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и до 0,005 М по Fe(II) для восстановления нептуния до Np(IV) . Это восстановление происходит быстро [77]. Добавляют около 1 мг Zr(IV) на миллилитр раствора, подогревают раствор и перемешивают его. Фосфат циркония, уносящий четырехвалентный нептуний, осаждается, осадок промывают раствором 3 М HNO_3 — 0,5 М H_3PO_4 . Уран остается в растворе. Около 0,1 мг La(III) в виде раствора нитрата пере-

мешивают с фосфатом циркония (около 1 мг); цирконий растворяется, образуя фторидный комплекс после добавления раствора 1 М HNO_3 — 1 М HF . Остается осадок фторида лантана, захвативший нептуний.

В этом методе плутоний отделяется при втором осаждении фосфата циркония, так как плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния, в котором он не захватывается фосфатом циркония.

Натрий уранилацетатный цикл. Этот цикл основан на том, что в шестивалентном состоянии нептуний соосаждается с уранилацетатом натрия, а в четырехвалентном не соосаждается; впервые метод был опубликован Ганом и Штрассманом [81]. Хотя этот метод первоначально предназначался для выделения нептуния, он приложим также к плутонию и в будущем сможет быть применен к америцию (см. стр. 473).

Раствор урана, содержащий нептуний, продукты деления и продукты распада урана, в течение некоторого времени подогревают с сернистым ангидридом для восстановления элемента 93 до четырехвалентного состояния. Основную массу урана осаждают в виде $\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Затем в фильтрат вводят аммиак для осаждения небольшого остатка урана, служащего носителем нептуния, UX_1 и некоторых продуктов деления. После растворения осадка диураната в азотной кислоте, для окисления нептуния добавляют KBrO_3 . Оставшийся уран осаждают в виде $\text{NaUO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, который служит носителем нептуния; при этом происходит очистка от оставшихся продуктов деления и основной массы $\text{UX}_1(\text{Th})$. Уран и UX_1 осаждают из разбавленного уксуснокислого раствора 8-оксихинолином, оставляя элемент 93 в растворе. В раствор вводят аммиак до избытка и длительным кипячением освобождают его от 8-оксихинолина. Осаждение нескольких миллиграммов железа или циркония аммиаком служит для захвата радиохимически чистого образца нептуния.

Экстракция тиофенкарбонилтрифторацетоном. Четырехвалентные плутоний и нептуний легко экстрагируются в бензольный раствор ТТА из разбавленных кислотных растворов, свободных от мешающих ионов [27, 82]. Большие коэффициенты распределения в пользу органической фазы получаются с растворами, настолько кислыми (например, 0,5 М H^+), что легко экстрагируются только несколько других элементов, а именно, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Pa}(\text{V})$ и $\text{Sn}(\text{IV})$. Отделение от тория легко достигается потому, что экстрагируемость $\text{Th}(\text{IV})$ очень невелика при кислотности выше 0,1 н. Экстракцию посредством ТТА лучше всего применять лишь после предварительного отделения при помощи лантанфторидного цикла или эфирной экстракции; она служит конечной стадией для отделения как от оставшихся загрязнений, так и от вещества носителя. Экстракцию при помощи ТТА применяли как метод разделения нептуния и плутония путем использования различия в устойчивости $\text{Np}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{IV})$. Такая методика была разработана Магнуссоном, Хиндменом и Ляшапелем [82] после исследования кинетики восстановления нептуния в соляной кислоте. Можно привести много случаев применения экстракции при помощи ТТА для решения подобных исследовательских задач [78, 83—86].

Для нептуния и плутония, помимо ТТА, известен ряд других комплексообразующих солей, так же как и большое число органических веществ другого типа. Многие из них растворимы в органических растворителях и вполне пригодны для целей радиохимического и аналитического разделения. Эти соединения того же типа, что и исследованные для $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{VI})$ и других ионов. Для целей, рассматриваемых в этой главе, они не имеют никаких преимуществ перед ТТА, а поэтому

не будут здесь обсуждаться. Более подробные сведения читатель сможет найти в ряде обзорных статей [87—91].

Экстракция растворителями. Нептуний и плутоний, в частности, в шестивалентном состоянии, как и следовало ожидать из-за их сходства с ураном, можно экстрагировать из водной фазы этиловым эфиром и другими органическими растворителями, обладающими свойством экстрагировать ионы уранила. Отмечена также способность к экстракции растворителями в других валентных состояниях. Мегель и Кошленд [92] одни из первых отметили возможность экстракции плутония этиловым эфиром и другими растворителями. Стюарт [93] составил обзор и собрал библиографию по ранней литературе Манхаттанского проекта.

Растворители, хорошо экстрагирующие нептуний и плутоний из нитратных систем, в общем те же, что приводились в качестве хороших экстрагирующих веществ для урана, тория и протактиния, а именно диэтиловый эфир, такие кетоны, как диизопропилкетон, метил-*n*-амилкетон или метилизобутилкетон и ряд растворителей типа гликольэфира, такие, как диэтилцеллозольв, дибутилкарбитол и дибутокситетраэтиленгликоль. Растворители, которые показали низкое извлечение для урана, также дали низкое извлечение и для плутония.

Экстракция нептуния или плутония растворителями почти всегда производится из нитратных систем. Применялись и хлоридные системы, но извлечение при этом оказалось меньшим; избирательность также оказалась пониженной. Ионы, образующие комплексы с тяжелыми элементами (такие, как ионы фтора, сульфатные и фосфатные ионы) могут препятствовать экстракции.

При экстракции нептуния и плутония кислотность по азотной кислоте должна быть немного выше, чем минимально необходимая для экстракции уранила; обычно применяется 0,5—2 *M* концентрация HNO_3 . Можно получить большое извлечение при экстракции из концентрированных растворов азотной кислоты без применения дополнительных высаливателей, но это не рекомендуется, так как с увеличением кислотности увеличивается воздействие на растворитель, повышается извлечение примесей и усложняется реэкстракция из растворителя вследствие большого извлечения азотной кислоты.

Показано, что Pu(III) не экстрагируется [94]. Плутоний (IV) хорошо экстрагируется некоторыми растворителями, например дибутилкарбитолом или метилизобутилкетон, и не очень хорошо этиловым эфиром. У нептуния (IV), вероятно, обнаруживалась бы подобная же или немного меньшая способность к экстракции, но в нитратных системах он неустойчив. Наиболее легко экстрагируются шестивалентные нептуний и плутоний. Экстракция в пятивалентном состоянии очень мало изучена, но, видимо, Pu(V) обладает лишь небольшой способностью к экстракции [95].

Для выделения нептуния или плутония из мишеней, облученных на циклотроне или в ядерном реакторе, общепотребительными растворителями являются этиловый эфир и метилизобутилкетон. Эфир обладает преимуществом большей избирательности по отношению к тяжелым элементам. Очистка от более легких элементов при этом оказалась превосходной.

РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ *

Литература по америцию и кюрию значительно менее обширна, чем по плутонию и нептуну, и хорошо представлена в обзорных статьях [96—100], написанных для одного из томов этой серии [120]. В частности,

* См. гл. 14.

в статье по химии индикаторных количеств америция и кюрия в водных растворах, написанной Томпсоном и его сотрудниками [100], суммируются сведения по радиохимии, соответствующие задаче, поставленной автором в данном разделе. Настоящий раздел посвящен важнейшим исследованиям последнего времени, охватывающим главным образом изучение более высоких валентных состояний америция, краткому описанию экстракции при помощи ТТА и последним достижениям в области разделения путем ионного обмена. Раздел заканчивается описанием метода, рекомендуемого для выделения этих элементов из обычного источника — облученных мишеней.

Высшие степени окисления америция. Трехвалентное состояние является наиболее характерным для америция. Четырехвалентное состояние известно лишь для оксида AmO_2 и очень неустойчиво в водных растворах. Оценка [101] потенциала пары $\text{Am(III)}-\text{Am(IV)}$ дает приблизительно значение $-2,3$ в. Убедительные доказательства существования пятивалентного состояния приведены Вернером и Перльманом [98], которые установили, что в 20%-ном растворе карбоната калия 0,1 М по NaOCl , Am(III) медленно окисляется до Am(V) с образованием осадка. Имеются некоторые успехи и в отделении америция от трехвалентного кюрия путем окисления, но этот метод не получил дальнейшего развития.

Значительный успех в химии америция был достигнут Эспри и другими [102—104], которым удалось окислить Am(III) до шестивалентного состояния и исследовать свойства Am(V) и Am(VI) . Эти сотрудники лос-аламосской лаборатории установили, что ионами пероксидисульфата или окисью серебра можно количественно окислить Am(III) до Am(VI) . Показано, что неудача попыток [96, 99, 100] окисления Am(III) при помощи тех же реактивов объясняется выбором слишком большой кислотности или слишком небольшой концентрации америция. Эспри и другие обнаружили очень сильную зависимость от кислотности, а именно что окисление происходит успешно при кислотности 0,2 М, но совершенно прекращается при высоких кислотностях, например 3 М.

Главнейшие результаты работ лос-аламосских исследователей сводятся к следующему:

1. Трехвалентный америций в области концентраций 0,002—0,025 М полностью окислялся пероксидисульфатом аммония в 0,2 М HNO_3 , HClO_4 или H_2SO_4 при нагревании до 85° .

2. Введение твердой окиси серебра в раствор трехвалентного америция в 0,3 М HClO_4 давало полное окисление до шестивалентного состояния. В 3 М кислоте окисления совершенно не наблюдалось. Окись серебра, введенная в хлорнокислый раствор пятивалентного америция, также приводила к образованию шестивалентного америция.

3. Добавление церия (IV) к америцию (V) в 1 М хлорной кислоте вызывало окисление до Am(VI) . Если в применяемом церии количество четырехвалентного элемента относилось к трехвалентному как 12:1, то в растворе горячей 6 М HClO_4 лишь 5% Am(III) окислялось до Am(VI) .

4. Америцилацетат натрия можно осадить в виде лимонно-желтого осадка из 0,02 М раствора Am(VI) в 0,3 М HClO_4 2 М по ацетату натрия. Это соединение изоморфно с аналогичными соединениями урана, нептуния и плутония.

5. Раствор, содержащий шестивалентный америций, полученный в результате окисления пероксидисульфатом, обрабатывали ионами бария для удаления сульфата, насыщали нитратом аммония, доводили до 1 М по азотной кислоте и экстрагировали этиловым эфиром. Для америция коэффициент разделения (эфир/вода) оказался равным 0,7. Повторение

эксперимента с метилизобутилкетонем давало неполную экстракцию, сопровождавшуюся некоторым восстановлением до америция (III).

6. Раствор шестивалентного америция не давал никакого осадка при обработке плавиковой кислотой. Из кислого раствора, содержащего америций как в трехвалентном, так и в шестивалентном состоянии, при обработке плавиковой кислотой осаждался трехвалентный фторид америция.

7. Обработка газообразным аммиаком Am(VI) в разбавленном азотнокислом растворе давала осадок, содержащий только Am(V) .

8. В разбавленных кислых растворах Am(VI) медленно восстанавливается до Am(V) . В чистых растворах пятивалентного америция [полученного окислением Am(III) до Am(V) в растворе карбоната щелочного металла гипохлоритом натрия с последующим растворением образовавшегося осадка Am(V) в 6 М HClO_4] Am(V) быстро исчезает, превращаясь в результате диспропорционирования в Am(VI) и Am(III) . Отсутствуют какие-либо доказательства образования Am(IV) .

Естественно, что эти исследования имели большое значение для радиохимической очистки америция. При выделении америция из образцов, подвергавшихся циклотронной бомбардировке или нейтронному облучению, всегда возникает задача отделения от активности редкоземельных продуктов деления, у которых обнаруживается большое химическое сходство с америцием в трехвалентном состоянии. Во многих случаях также необходимо бывает разделить америций и кюрий, которые в своем преобладающем трехвалентном состоянии химически подобны двум смежным редкоземельным элементам. Методы ионного обмена вполне пригодны для такого разделения (см. стр. 475), но, конечно, желательно, если это возможно, дополнять их другими методами.

Существование америция в шестивалентном состоянии и его химическое подобие другим актинидным элементам в соответствующих состояниях дают возможность применения для выделения америция всех методов, рассмотренных на стр. 467 и сл., например лантанфторидного цикла, экстракции растворителями или соосаждения с уранилацетатом натрия; успешность их применения зависит от различия в свойствах америция трех- и шестивалентного состояний. Однако предварительные эксперименты [105] показали, что скорость процесса серьезно ограничивает применимость этих методов для индикаторных концентраций америция. Окисление пероксидисульфатом определенно является функцией концентрации америция; полное окисление индикаторных количеств требует нескольких часов, что для многих случаев оказывается слишком большим промежутком времени и при некоторых скоростях приводит к тому, что этот метод отнимает больше времени, чем ионный обмен. Это не исключает возможности нахождения способа более быстрого окисления, возможно, путем введения какого-либо специфического катализатора, как это имело место для окисления нептуния, но к моменту составления этой книги никаких сообщений о таких системах не было.

Когда приходится иметь дело с весомыми количествами америция, положение оказывается несколько иным. Скорость окисления достаточно велика, чтобы использование шестивалентного состояния стало вполне приемлемым. В первых экспериментах по открытию элемента 97 бомбардировали миллиграммовые количества америция [106], и берклий отделяли методами ионного обмена. До операции пропускания через ионообменную колонку материал америциевой мишени окисляли, доводя раствор до 0,2 М по персульфату аммония, до 0,2 М по сульфату аммония, до 0,1 М по азотной кислоте и выдерживая его в течение полутора часов при 75°. Небольшую часть америция, оставшуюся неокисленной, осаж-

дали в виде фторида америция, который служил носителем для кюрия, элемента 97 и редкоземельных элементов. Это первоначальное отделение служило для резкого уменьшения общей массы вещества, подлежащего разделению, и, следовательно, упрощало и ускоряло последующую операцию в колонке.

Вслед за недавними успешными экспериментами по окислению америция Крейн и Перльман [107] попробовали окислить Cm(III) в растворе, содержащем 0,004 М Am(III), 0,07 М La(III), 0,00015 М Cm(III) и 0,1 М HNO₃, применяя пероксидисульфат аммония при нагреве до 85° в течение 2 час. Ни америций, ни кюрий не окислились. Когда концентрацию кюрия понижали в двадцать раз (сохраняя постоянной концентрацию других ионов), америций окислялся, а кюрий оставался не затронутым. Невозможность окисления америция в растворе приблизительно 10⁻⁴ М по кюрию приписывается действию восстановителей, образуемых при разложении воды интенсивной α -радиоактивностью.

Экстракция америция и кюрия тиофенкарбонилтрифторацетоном. Вернер и Перльман [108] и Томпсон [109] провели исследование экстракции америция бензольным раствором ТТА в качестве средства очистки от лантана. Установлено, что для получения заметного извлечения требуются небольшие кислотности, и процесс в общем оказался подобным процессу экстракции редких земель (см. стр. 447). Тем не менее различие в кривых экстракции (выражающих зависимость количества экстрагированного вещества от pH) было достаточным, чтобы можно было осуществить отделение америция от некоторых редких земель, в частности от лантана.

Исследование ионного обмена для разделения элементов от 95-го до 98-го. Томпсон и сотрудники [100] описали применение катионообменных смол для разделения америция и кюрия. В их отчете рассматривается работа по исследованию смол амберлит IR-1 и дауэкс-50 с применением в качестве элюирующих жидкостей растворов цитрата аммония, фторосиликата аммония, соляной кислоты и т. п. Работа группы химиков в Беркли в течение последних нескольких лет была направлена на улучшение этого разделения и, в частности, на уменьшение необходимого для проведения процесса времени. Исследования короткоживущих изотопов америция и кюрия [110] и элементов 97 [106] и 98 [111] показали важность и необходимость быстрого разделения на колонке с ионообменной смолой. Дальнейшему исследованию подверглись факторы, связанные с отделением редких земель, которое, как показали химики Манхаттанского округа [17], имеет большое значение.

Например, было известно, что можно достигнуть более быстрого разделения фракций, если общее количество вещества, подлежащее разделению, свести до минимума. В большинстве случаев при бомбардировке количество вещества, с которым имеют дело, достаточно мало, что является большим преимуществом. Если общее количество меньше 1 мг, лучше всего применять колонку небольшого сечения, например диаметром 2 мм. При количествах порядка нескольких миллиграмм можно использовать колонку диаметром около 10 мм. При одинаковой скорости потока через единицу поверхности результаты в обоих этих случаях будут примерно одинаковыми. Если имеют дело с весомым количеством Sm²⁴² (например, 10—100 мкг), возникает дополнительная проблема, имеющая большое значение для выбора диаметра колонки [107], а именно большая эмиссия α -частиц этой 162-дневной активностью вызывает разложение воды, что приводит к образованию пузырьков, задерживающих поток элюирующей жидкости при большой концентрации активности кюрия. Для такого количества вещества желательно иметь колонку диаметром

10 мм, а работу в колонке завершать в течение 2 час. В этом случае микропузырьки еще образуются, но они при подходящей скорости потока уносятся до того, как успеют соединиться и образовать пузырьки больших размеров.

Исследование Кетелле и Бойда [112] показало, что, если использовать в качестве элюирующей жидкости цитрат аммония, работа колонки с дауэкс-50 при более высоких температурах заметно улучшает разделение редких земель, а Стритом, Хиггинсом и Сиборгом [113] показано, что это имеет место также и в случае актинидных элементов. Процесс разделения америция и кюрия исследовали при разных температурах между

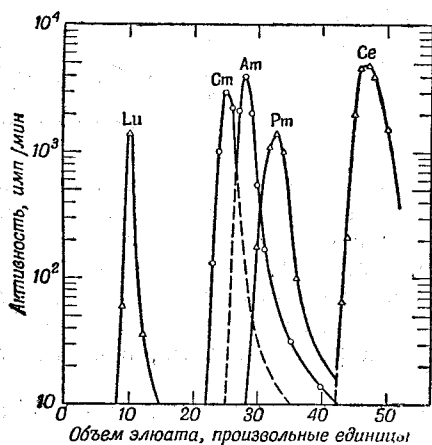


Рис. 71. Элюирование индикаторных количеств америция, кюрия, лютеция, прометия 6 М HCl из колонки высотой 100 мм, диаметром 1 мм, наполненной коллоидным агломератом смолы дауэкс-50 [114].

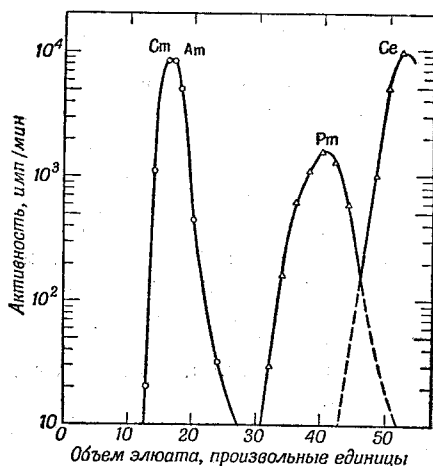


Рис. 72. Элюирование америция, кюрия, прометия и церия 9 М HCl из колонки высотой 100 мм, диаметром 1 мм, наполненной коллоидным агломератом смолы дауэкс-50 [114].

10 и 100°, применяя элюирование цитратом аммония со смолы дауэкс-50. Так же как и в более ранней работе Кетелле и Бойда, установлено, что при более высоких температурах способность к сорбции на смоле увеличивается и что для компенсации этого явления нужно повысить pH цитратного раствора. Практически результатом влияния температуры является то, что разделение, требующее для своего проведения при комнатной температуре 12 час., может быть завершено при повышенной температуре в течение 60 мин. Трудности работы при 100° из-за мер предосторожности, которые нужно принимать против образования пузырей, привели к выбору стандартной температуры 87°. Применяют колонку, снабженную рубашкой; цитратный раствор и смолу поддерживают на уровне этой температуры при помощи паров кипящего трихлорэтилена.

Для ускорения работы на колонках существенно, чтобы частицы имели малые размеры. Часто применяют коллоидные агрегаты, хотя различие в характеристиках от загрузки к загрузке до некоторой степени умаляют их достоинства. Для большинства опытов по элюированию цитратом частицы смолы дауэкс-50 малых размеров (в области 250—500 меш) и сферической формы отбирают путем выделения фракции, осевшей между 10-й и 15-й минутами из водной суспензии высотой 3 дюйма (76 мм).

Более успешным, чем солянокислый метод, рассматриваемый ниже, оказывается метод отделения актинидных элементов друг от друга элюи-

рованием цитратом при повышенной температуре. Но и в этом случае адсорбционные характеристики редких земель настолько подобны адсорбционным характеристикам актинидов, что при элюировании смеси редких земель и актинидов пики элюирования, относящиеся к актинидным элементам, попадают между пиками редких земель. Например, пики америция и прометия почти накладываются, а пики элюирования элемента 97 и гадолиния перекрываются. Поэтому до пропускания цитрата или после него, чтобы освободиться от редкоземельных примесей, необходимо применять какой-либо другой элюирующий раствор.

Стрит и Сиборг [110, 114] нашли, что групповое разделение актинидных и лантанидных элементов можно осуществить элюированием концентрированной соляной кислотой. Как показано на рис. 71, элюирование 6 М HCl из смолы дауэкс-50 происходит почти в том же порядке, как и при применении цитрата аммония. При 9 М HCl (рис. 72) пики кюрия и америция сливаются в один и смещаются значительно выше прометия (элемент 61). При 13,3 М HCl (рис. 73) порядок элюирования америция и кюрия меняется, причем они как группа легко отделяются от всех редких земель.

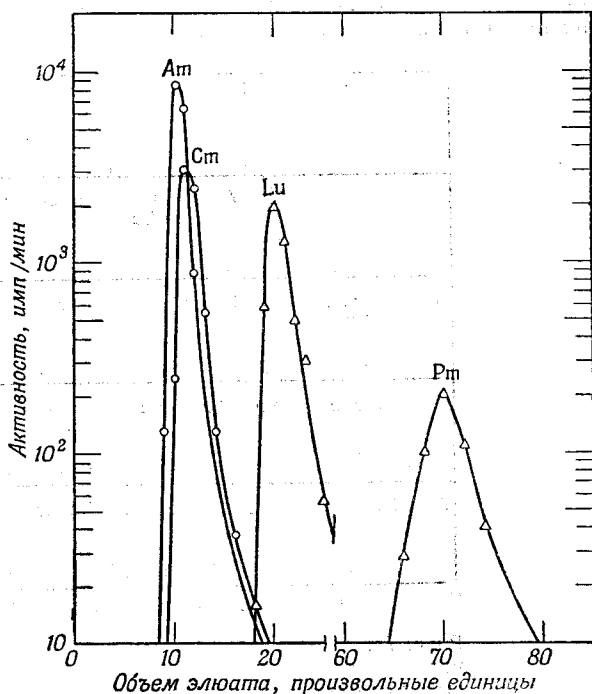


Рис. 73. Элюирование америция, кюрия, лютеция и прометия 13,3 М HCl из колонки высотой 100 мм, диаметром 1 мм, заполненной коллоидным агломератом смолы дауэкс-50 [114].

Этот эффект показан несколько иным образом на рис. 74, взятом из более поздней работы Дайемонда, Стрита и Сиборга [22]. Для случая колонки диаметром 1,5 мм и высотой 100 мм, заполненной сферическими частицами смолы дауэкс-50, и для смеси активностей на графике в логарифмической шкале отложены объемы элюата для разных типов ионов, вымываемых растворами соляной кислоты при скорости тока $0,1 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}$ (концентрация кислоты указана на рисунке). На графике ясно видно смещение пиков актинидных элементов и изменение порядка элюирования америция и кюрия. Обратное смещение пиков редких земель при более высоких кислотностях вызывается усадкой смолы.

Это характерное поведение должно быть, конечно, связано с коренным различием в образовании хлоридных комплексов у этих двух групп. Дайемонд, Стрит и Сиборг предположительно приписали это различие большей вероятности образования гибридных ковалентно связанных орбит для $5f$ -электронов по сравнению с более глубоко расположенными $4f$ -электронами.

Практическим результатом является то, что трехвалентные ионы актинидов Am(III), Cm(III), Bk(III) и Cf(III) можно быстро отделить

как группу, применяя 13,3 М соляную кислоту. При этом процессе намечается небольшое разделение отдельных актинидных элементов. Отделение группы можно провести в течение короткого промежутка времени (20 мин.).

Сочетание горячей промывки колонки цитратом и концентрированной соляной кислотой обеспечивает быстрое выделение очень чистых актинидных элементов. Практическая методика, использованная в конкретном случае, хорошо иллюстрируется в приводимой ниже выдержке из первой подробной статьи [106] по открытию элемента 97.

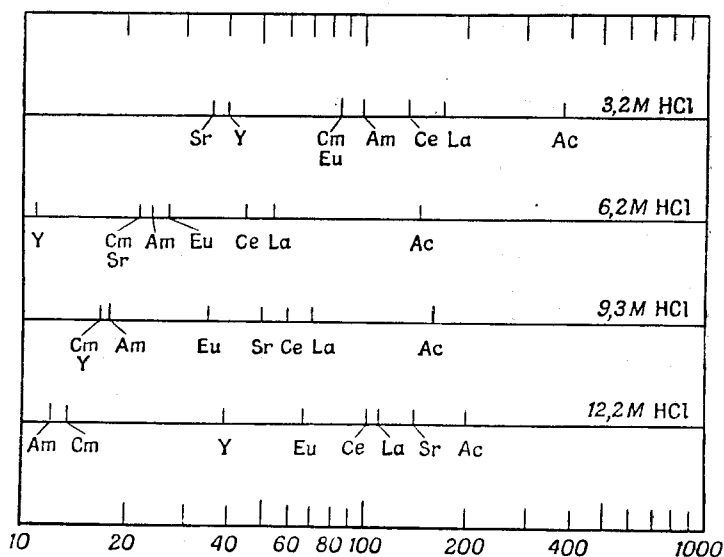


Рис. 74. Объем элюирующего раствора соляной кислоты для пиков некоторых ионов (в индикаторных количествах) в колонке высотой 100 мм, диаметром 1,5 мм, заполненной сферическими частицами смолы дауэкс-50 [22].

Числа указывают количество капель.

Сразу после бомбардировки содержащую образец платиновую чашку переносили в бокс с перчатками и бомбардированную окись америция растворяли в 6 М азотной кислоте при нагревании (приблизительно до 75°). Гидроокись америция осаждали избытком аммиака и отделяли центрифугированием. Гидроокись растворяли в разбавленной (0,1 М) азотной кислоте, раствор доводили до 0,2 М по персульфату аммония и до 0,2 М по сульфату аммония и затем нагревом до 75° в течение 1½ часа америций переводили в шестивалентное состояние (валентное состояние, при котором фторид растворим). Таким образом, чтобы уменьшить общее количество вещества, в котором содержится берклий, и сделать возможным применение ионообменной колонки меньшего диаметра, сначала отделяли большую часть америция. Хотя это и не является абсолютно необходимым, но такая подготовка улучшает полноту и скорость химического разделения. Неокисленный америций осаждали добавлением плавиковой кислоты (3 М), причем нерастворимый фторид америция (III) служил носителем кюрия, элемента 97 и некоторых, главным образом редкоземельных, продуктов деления. Обработкой 6 М едким кали фторидный осадок переводили в гидроокись, затем центрифугировали и промывали. Гидроокисный осадок растворяли в разбавленной хлорной кислоте (0,5 М) и смесь активностей адсорбировали на малом количе-

стве смолы дауэкс-50, взятой в аммонийной форме (сферические зерна), которую затем переносили в трубку длиной 200 мм и диаметром 2 мм, наполненную той же смолой. Колонку снабжали паровой рубашкой, через которую для поддержания температуры, близкой к 87°, пропускали пары трихлорэтилена. Элюирование проводили пропусканием через колонку раствора цитрата аммония (в качестве буфера применяли лимонную кислоту для доведения pH до 3,5, а общей концентрации цитрата до 0,25 М) со скоростью примерно 1 капли ($\sim 0,030 \text{ см}^3$) через каждые 2 мин., причем капли собирали раздельно (фракции элемента 97 оказывались обычно в каплях от 40-й до 45-й, причем для сравнения можно указать, что кюрий собирался в каплях от 65-й до 70-й). В этой колонке элемент 97 располагается между тербием и гадолинием. Для того чтобы отделить искомый элемент 97 от оставшихся редкоземельных продуктов деления, цитратные фракции, в которых он находился, смешивали и к ним добавляли соляную кислоту. Активность адсорбировали на смоле дауэкс-50 и переносили в колонку длиной приблизительно 70 мм, наполненную смолой дауэкс-50 (в водородной форме). При элюировании 13 М HCl берклий вымывался из колонки быстрее, чем лантанидные элементы.

Методы выделения америция и кюрия из циклотронных мишеней и образцов, облученных нейтронами. Америций и кюрий могут быть получены бомбардировкой на циклотроне образцов нептуния и плутония или нейтронным облучением соответствующего вещества. Ниже описывается последовательность операций для отделения нужных изотопов от исходного вещества, продуктов деления и других возникающих активностей.

1. Растворение вещества мишени путем обработки горячей концентрированной серной кислотой и отдымлением досуха. Образующийся сульфат растворяют в разбавленной азотной кислоте и при дальнейшей обработке концентрированной азотной кислотой, содержащей 0,01 М NH_4SiF_6 , в раствор вводят какой-либо нерастворимый остаток. Можно также непосредственно растворить мишень в смеси азотной и плавиковой кислот.

2. Окисление плутония или нептуния каким-либо подходящим окислителем, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KBrO_3 и $\text{AgNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

3. Осаждение нескольких десятых долей миллиграмма лантана на 1 мл в виде фторида лантана из раствора (операция 2) добавлением плавиковой кислоты для доведения концентрации от 1 до 3 М.

4. Растворение осадка фторида лантана, содержащего редкие земли, америций, кюрий и несколько других примесей, и превращение каким-либо способом, описанным в этой главе, в гидроокись (растворение в азотной кислоте, насыщенной борной кислотой, с последующим осаждением гидроокиси или непосредственная обработка едким кали).

5. Растворение гидроокиси лантана в азотной кислоте и повторение операций 2, 3, 4 до освобождения от нептуния и плутония.

6. Растворение конечного осадка гидроокиси лантана в 0,5 М хлорной кислоте. Приведение раствора в равновесие с небольшим количеством смолы дауэкс-50, разделенным на две или три порции.

7. Перенос смолы в верхнюю часть короткой (50 мм) колонки с коллоидными агрегатами смолы дауэкс-50. Элюирование 13 М соляной кислотой (концентрированная соляная кислота, насыщенная газообразным хлористым водородом). При пропускании через колонку 0,7 мл раствора америций и кюрий выходят из колонки с некоторым разделением. Редкие земли элюируются значительно позже.

8. Если необходимо отделить америций и кюрий друг от друга, солянокислый раствор, содержащий смесь фракций, выпаривают,

разбавляют до 0,5 М HCl и вновь адсорбируют на небольшом количестве смолы.

9. Перенос этой смолы в верхнюю часть колонки (высота 200 мм, диаметр 2 мм) со сферическими частицами и проведение элюирования цитратом аммония, как описано на стр. 475.

Для удаления плутония до конечной ионообменной очистки можно применить другие приемы. Например, раствор после окисления (операция 2) можно насытить нитратом аммония, подкислить добавлением азотной кислоты и привести в соприкосновение на некоторое время с двойным объемом этилового эфира или метилизобутилкетона для экстракции плутония и непутия. Для отделения кюрия, присутствующего в малых концентрациях в весовых образцах америция, облученных в урановом ядерном реакторе, необходима иная методика. Чтобы уменьшить массу вещества, которую придется разделять на ионообменной колонке, можно применить окисление основной массы америция до состояния, не захватываемого фторидом лантана, так же как это было сделано в приведенном опыте с элементом 97.

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРКЛИЯ И КАЛИФОРНИИ *

Как сообщили Томпсон, Гиорсо и Сиборг [106], изотоп 97-го элемента (берклия) был получен и идентифицирован в декабре 1949 г. в Калифорнийском университете при бомбардировке Am^{241} ионами гелия на 60-дюймовом циклотроне Крокеровской лаборатории. В феврале 1950 г. та же группа и Стрит [111] получили и идентифицировали один изотоп 98-го элемента (калифорния) при бомбардировке Sm^{242} . Химия этих элементов рассмотрена в двух первых вводных статьях этих исследователей и до некоторой степени освещена подробнее в нескольких дополнительных статьях [115—117]. Чтобы сделать эту главу более полной, ниже дается обзор основных особенностей поведения этих элементов.

Берклий и калифорний являются актинидными элементами, обладающими поведением, предсказанным для восьмого и девятого членов семейства. Они занимают то же место в новом семействе типа редких земель, как тербий и диспрозий в старом. Основное валентное состояние в водных растворах у них 3+. В отношении общего химического поведения все методы, рассмотренные на стр. 472 и следующих для трехвалентного состояния, применимы к элементам 97 и 98.

Поведение этих новых элементов в отношении ионного обмена и лабораторные приемы, применяемые для практического разделения, уже описывались (стр. 475 и сл.). Элементы 97 и 98 очень похожи на америций и кюрий, но отличаются от них в достаточной мере, чтобы их можно было полностью выделить при соответствующих условиях, применяя смолу дауэкс-50 и в качестве элюирующего раствора цитрат аммония (желательно при повышенной температуре). Калифорний и берклий элюируются ранее кюрия и америция. При элюировании цитратом промежутки между соседними актинидными элементами приблизительно в 1,2 раза превышают интервалы между соседними лантанидными элементами. Если вместо цитрата аммония элюирование производится 13 М HCl, элементы 97 и 98 наряду с америцием и кюрием элюируются значительно раньше, чем редкие земли.

При предварительных исследованиях характеристик соосаждения берклия и калифорния не обнаружено никаких отклонений от ожидаемого для них поведения. Хотя Bk(III) и Cf(III) не соосаждаются с фос-

* См. гл. 14.

фатом или фениларсонатом циркония, они все же очень похожи на Am(III) или Sm(III) тем, что, по существу, количественно соосаждаются с трехвалентными фторидами редких земель или актинидов, а также с гидроокисью лантана.

Наблюдалось окисление берклия до Bk(IV) . Было предсказано [118], что это будет возможно для элемента 97, восьмого элемента в актинидном семействе из-за устойчивости электронных состояний заполненной наполовину орбиты $5f$. Ионы бромата, висмутата, бихромата или церия (IV) в сильноокислом растворе после нескольких минут подогревания могут окислить берклий до состояния, вероятно, Bk(IV) , в котором он легко соосаждается с фениларсенатом циркония, фосфатом циркония и иодатом церия (IV). Потенциал пары $\text{Bk(III)} - \text{Bk(IV)}$ приблизительно равен $-1,6$ в [117].

При аналогичных экспериментах с калифорнием окисления не обнаружено. Можно ожидать, что калифорний трудно окислить до валентных состояний, более высоких чем $3+$, но нельзя считать это доказанным, так как результаты предварительных экспериментов могут быть легко объяснены небольшими скоростями окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schuler F. W., Steahly F. L., Stoughton R. W., Report CC-3576, Aug. 2, 1946.
2. Thompson R. C., Report AECD-2488, March. 1, 1949.
3. Thompson R. C., Report AECD-1897, Apr. 15, 1948.
4. Osborne D. W., Thompson R. C., van Winkle Q., Paper 19.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
5. McLane C. K., Peterson S., Paper 19.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
6. Imre L., Z. physik. Chem., **A153**, 262—286 (1931); Z. Elektrochem., **38**, 535—543 (1932).
7. Haissinsky M., Compt. rend., **196**, 1778—1779 (1933).
8. McLane C. K., Peterson S., Papers 19.7 and 19.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
9. Hagemann F., Katzin L. I., Studier M. H., Seaborg G. T., Ghiorso A., Phys. Rev., **79**, 435 (1950).
10. Hagemann F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 768 (1950); см. также гл. 2 книги.
11. Hall K. L., Templeton D. H., Report UCRL-957, Oct. 20, 1950.
12. Zachariasen W. H., Phys. Rev., **73**, 1104 (1948).
13. Curie M., J. chim. phys., **27**, 1—8 (1930).
14. Lub W. A., J. phys. radium, **7**, 366 (1937).
15. Perey M., J. chim. phys., **43**, 155 (1946).
16. Perey M., J. chim. phys., **46**, 485—493 (1949).
17. Manhattan Project Chemists, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2769—2881 (1947).
18. Wilkinson G., Hicks H., Phys. Rev., **75**, 1370 (1949).
19. McLane C. K., Peterson S., Paper 19.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
20. Jeng-Tsong Yang, J. chim. phys., **47**, 805—806 (1950).
21. Bauman W. C., Eichhorn J., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2830 (1947).
22. Diamond R. M., Street K. Jr., Seaborg G. T., Report UCRL-1034, Dec. 1950.
23. Meinke W. W., Reports AECD-2738, Oct. 15, 1949, AECD-2750, Aug. 30, 1949.
24. Hahn O., Applied Radiochemistry, p. 34, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1936.
25. Ballou N. E., Report CC-920, Sept. 15, 1943.
26. Reid J. C., Calvin M., Report MDDC-1405, Aug. 13, 1947.
27. Calvin M., Connick R. E., Crandall H. W., King E. L., McVey W. H., Reas W. H., Reid J. C. et al., неопубликованная работа.
28. Newton A. S., Broido A., Report ORNL-36, Apr. 27, 1948.
29. Hyde E. K., Tolmach J., Report ANL-4248 April 1949.
30. Johnson O., Newton A. S., Reports CC-2954, Nov. 16, 1945; CC-2398, Apr. 4, 1948.
31. Spedding F. H., Kant A., Wright J. M., Warf J. C. Jr., Powell J. E., Newton A. S., Report CC-2393, Apr. 7, 1945.
32. Hyde E. K., Wolf M. J., Report CB-3810, Apr. 30, 1947.
33. Newton A. S., Johnson O., Tucker W., Fisher R. W., Lipkind A., Report CC-3246, Mar. 5, 1946.

34. Hyde E. K., Tolmach J., Report ANL-4019, Aug. 11, 1947.
35. Musser D. F., Krause D. P., Smellie R. H., Jr., Report B-4. 380.223, July 25, 1947.
36. Schubert J., Reports CN-1873, Feb. 24, 1945; AECD-3273, Jan. 1, 1945.
37. Bane R. W., Report CC-3336, Nov. 23, 1945.
38. Dyrssen D., Svensk Kem. Tid., 62, 153—164 (1950).
39. Grosse A. V., Ber., 61, 233 (1928).
40. Graue G., Kading H., Z. angew. Chem., 47, 650 (1934).
41. Grosse A. V., Agruss M., J. Am. Chem. Soc., 59, 2200 (1934).
42. Gofman J. W., Seaborg G. T., Paper 19.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
43. Kraus K. A., Garen A., Report CNL-37, Apr. 9, 1948, p. 27.
44. Stoughton R. W., Report CC-384, Dec. 15, 1942, p. 7.
45. Kraus K. A., van Winkle Q., Report CC-3365, June 30, 1945.
46. Grosse A. V., Agruss M., J. Am. Chem. Soc., 57, 438 (1935).
47. Katzin L. I., Stoughton R. W., Report ANL-4035, Sept. 24, 1947.
48. Gest H., Burgus W. H., Davies T. H., Report AECD-2560, Feb. 23, 1945.
49. Hyde E. K., Wolf M. J., Report CB-3810, Apr. 30, 1947.
50. Overholt D. C., Steahly F. L. et al., Reports Mon-T-253, Mar. 15, 1947, p. 89 ff and Mon-N-125, 1946.
51. Kraus K. A., van Winkle Q., Report ORNL-239, Feb. 17, 1949.
52. Kraus K. A., Garen A., Reports ORNL-65, Aug. 9, 1948, p. 18—24, ORNL-176, Nov. 9, 1949, p. 9—11.
53. Elson E. et al., неопубликованная работа.
54. Van Winkle Q., неопубликованная работа.
55. Hagemann F., Studier M. H., Ghiorso A., Report CF-3796, Apr. 4, 1947.
56. Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949).
57. Kraus K. A., Moore G. E., Reports ORNL-329, June 1, 1949, and ORNL-330, Apr. 27, 1949; J. Am. Chem. Soc., 72, 4293 (1950).
58. Elson R., Sellers P., John R., Report ANL-4176, July 15, 1948, p. 7.
59. Sullivan J. C., Studier M. H., Report ANL-4286, May 12, 1948, p. 29.
60. Studier M. H., Hyde E. K., Report CC-3662, Oct. 29, 1946.
61. Кац Дж., Рабинович Е., Химия урана, Издательство, 1954; См. также. Katz J. J., Rabinowitch E. I., The Chemistry of Uranium, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати.
62. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System No 55, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1936.
63. Bucholz C. F., Gehlen's J., 4 [17], 134 (1805).
64. Hellman N. N., Wolf M. J., Report CB-3664, Oct. 29, 1946.
65. Katzin L. I., Hellman N. N., Report AECD-2758, Nov. 20, 1947.
66. Orth D. A., Street K., Jr., частное сообщение.
67. Kraus K. A., Nelson F., Johnson G. L., J. Am. Chem. Soc., 71, 2510 (1949).
68. Ware E., Reports MDDC-1432, Nov. 7, 1947; MDDC-1633, Jan. 28, 1948.
69. Musgrave W. K. R., Report MC-134, April 1945.
70. Reas W. H., Report CC-3017, June 1, 1945.
71. Woodward R. W., Lee D. A., Tilson F. V., Report Y-186, Sept. 21, 1948.
72. Neville O. K., Report Mon-N-96, June 6, 1946.
73. Leader G. R., Report ANL-WMM-125, Dec. 1946.
74. McMillan E. M., Abelson P. H., Phys. Rev., 57, 1185 (1940).
75. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Paper 1.1b of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
76. Seaborg G. T., Wahl A. C., Paper 1.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
77. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Paper 15.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
78. Magnusson L. B., Thompson S. G., Seaborg G. T., Phys. Rev., 78, 363 (1950).
79. Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Paper 1.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
80. Cunningham B. B., Werner L. B., Paper 1.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
81. Hahn O., Strassmann F., Naturw., 30, 256 (1942).
82. Magnusson L. B., Hindman J. C., LaChapelle T. J., Report ANL-4066, Oct. 10, 1947.
83. James R. A., Florin A. E., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Paper 22.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.

84. Hyde E. K., Studier M. H., Ghiorso A., Paper 22.15 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
85. Studier M. H., Hopkins H. H. Jr., Ghiorso A., Bentley W., Report GF-3762, Jan. 2, 1947.
86. Peppard D. F., Studier M. H., Gergel M. V., Mason G. W., Sullivan J. C., Mech J. F., Report AECD-2890, June 30, 1950.
87. Katzin L. I., Report CK-2240, Oct. 1944.
88. Wolter F. J., Report ISC-14, May 1946.
89. Harvey B. C., Heal H. G., Maddock A. G., Report CRC-279, July 1946.
90. Patton R. L., Paper 6.37 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
91. Purkayastha B. C., Nucleonics, 3 [6], 8 (1948).
92. Magel T. T., Koshland D. F., Jr., Reports CC-169, July 3, 1942; CC-179, July 11, 1942; CC-199, July 25, 1942; CC-216, Aug. 11, 1942; CC-239, Aug. 15, 1942; CC-261, Sept. 15, 1942; CC-299, Oct. 15, 1942.
93. Stewart D. C., Report ANL-WMM-96, Oct. 1946.
94. Brody B. B., Orlemann E. F., Report CK-1221, Jan. 5, 1944.
95. Stewart D. C., Asprey L. B., Brittain J. W., Studier M. H., Report CN-2888 (G—C), May 8, 1945.
96. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O., Paper 22.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report AECD-2185, Jan. 1948.
97. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A., Paper 22.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report AECD-2182, Jan. 1948.
98. Werner L. B., Perlman I., Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report AECD-2898, July 24, 1950.
99. Cunningham B. B., Paper 19.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report AECD-1879, Apr. 15, 1948.
100. Thompson S. G., Morgan L. O., James R. A., Perlman I., Paper 19.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report AECD-1907, Apr. 15, 1948.
101. Cunningham B. B., неопубликованные данные.
102. Asprey L. B., Stephanou S. F., Penneman R. A., J. Am. Chem. Soc., 72, 1425 (1950); Report AECU-927, Sept. 29, 1950.
103. Asprey L. B., Stephanou S. E., Report AECU-924, Nov. 10, 1950.
104. Stephanou S. E., Asprey L. B., Penneman R. A., Report AECU-925, Nov. 17, 1950.
105. Thompson S. G. et al., частное сообщение.
106. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg T., Phys. Rev., 80, 781 (1950).
107. Crane W. W. T., Perlman I., Report AECD-2911, Aug. 3, 1950.
108. Werner L. B., Perlman I., Reports BC-1, Apr. 24, 1946; UCRL-156, Aug. 28, 1948.
109. Thompson R. C., Report CC-3623, Oct. 18, 1946.
110. Street K. Jr., Report UCRL-301, Mar. 10, 1949.
111. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., 80, 790 (1950).
112. Ketelle B. H., Boyd G. E., J. Am. Chem. Soc., 69, 2800 (1947).
113. Street K., Jr., Higgins G. H., Seaborg G. T., неопубликованные данные.
114. Street K. Jr., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., 72, 2790 (1950).
115. Thompson S. G., Cunningham B. B., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., 72, 2798 (1950).
116. Street K. Jr., Thompson S. G., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., 72, 4832 (1950).
117. Jones M. E., Cunningham B. B., Report AECD-2913, Aug. 1, 1950.
118. Seaborg G. T., Nucleonics, 5 [5], 16 (1949).
119. Thompson R. C., James R. A., Argonne National Laboratory, Report CC-3623; Sept. 1946.
120. The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.

Глава 16

Альфа-ИЗМЕРЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ДЕЛЕНИЯ ПРИ РАДИОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А. ДЖЕФФИ

ВВЕДЕНИЕ

Методами радиохимического анализа можно измерять крайне малые количества (порядка 10^{-20} г) радиоактивных веществ. В этой главе рассматриваются методы радиохимического анализа α -излучателей и делящихся ядер. Упор на α -излучающие и делящиеся ядра вполне понятен, так как многие ядра, рассмотренные в этом томе, являются α -излучателями. Методы измерения, применяемые для β - и γ -излучателей, которые встречаются при исследовании тяжелых изотопов, подобны методам, описанным в девятом томе серии американских работ по ядерной энергии [162], и читатель может обратиться к этому тому и к другим работам по радиометрии. В настоящей главе сделан упор на описание методов и приборов, разработанных в системе Плутониевого проекта, хотя там, где это полезно для лучшего изложения методов и задач, включены работы также из других проектов и из литературы, опубликованной после того как появился Плутониевый проект. Поскольку эта глава не является полным обзором методов и приборов для α -измерений и измерений деления, по необходимости должны быть ограничены ссылки на другие работы и, в частности, на большие усовершенствования в методике со времени возникновения проекта.

Чувствительность и пригодность рассматриваемых здесь радиометрических методов значительно возрастают в результате возможности определения данного радиоактивного изотопа в присутствии мешающего излучения одного или нескольких других изотопов. Из-за очень большого различия α -частиц можно точно измерить небольшие количества α -излучателя на фоне во много раз превышающего другого излучения (β или γ). Специальными приборами можно измерять α -излучение определенных радиоактивных изотопов в присутствии других α -излучателей, а осколки деления можно мерить импульсными камерами деления на фоне очень большого α - или β -излучения.

Альфа-счет нашел очень большое применение в качестве аналитического средства для исследования химических элементов, обладающих хотя бы одним α -излучающим изотопом, например протактиния, урана, плутония и нептуния. Быстрое исследование свойств плутония в ультрамикромасштабе оказалось возможным благодаря сравнительно простому аналитическому методу α -счета.

Программа исследований новых искусственных ядер, которая, между прочим, привела к открытию новых элементов — америция, кюрия, берклия и калифорния, — в значительной мере определялась возможностью анализа какого-либо специфического α -излучателя в присутствии других α -излучателей. Без такого средства аналитического разделения выполнение этой программы было бы очень затруднено. Поскольку среди ядер конца периодической таблицы имеется большой процент α -излучателей, то облучение элемента из этой области нейтронами, дейтронами или

ионами гелия почти неизбежно приводило к образованию смеси из двух или нескольких α -излучателей. Химия исследуемых элементов часто оказывалась не совсем ясной, и обычно возникала необходимость в аналитическом детекторе, который давал бы возможность проследить за каким-либо радиоактивным изотопом в процессе длинного ряда химических операций по его выделению. Такая индикация оказалась возможной благодаря развитию методов быстрого измерения энергий α -частиц. Этот метод давал возможность идентификации новых изотопов известных элементов даже в том случае, если у этого элемента имелись четыре или пять различных α -излучающих изотопов.

Если несколько ядер имеют почти одинаковые энергии α -частиц, их не так легко различить при помощи приборов, измеряющих энергию α -частиц. Если один из видов ядер обладает большим эффективным поперечником деления под действием медленных нейтронов или если период его полураспада по отношению к самопроизвольному делению невелик, счет импульсов деления может служить для определения делящегося ядра.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА α -ЧАСТИЦ И ОСКОЛКОВ ДЕЛЕНИЯ

Характерные свойства α -частиц [1, 2]. Из свойств α -излучения наиболее важными для определений характера приборов и методов, применяемых при анализе α -излучающих радиоактивных ядер, являются следующие:

1. Энергии α -частиц для ядер определенного вида однородны, т. е. они не распределены непрерывно, а образуют дискретное распределение по резко выраженным группам энергии. Почти все α -излучающие нуклиды испускают α -частицы, имеющие хотя бы несколько различных, резко выраженных значений энергии; чаще всего большинство α -частиц из одного вида ядер имеет энергии в узкой области и их нельзя различить без приборов большой разрешающей способности.

2. Альфа-частицы обладают большой энергией, значительную часть которой они теряют (при прохождении через вещество) на образование ионов; поэтому α -частицы образуют большое число ионов.

3. Удельная плотность ионизации α -частиц очень велика, т. е. на 1 мм пробега образуется много ионов (см. сноску на стр. 492 и рис. 75), следовательно, у ионизационных детекторов чувствительная часть может быть небольшой. Однако возникают и другие трудности; такая большая плотность ионизации приводит к тому, что небольшие количества вещества могут полностью задержать α -частицы. Большинство обычно встречающихся α -частиц полностью поглощается в слое воздуха толщиной от 2,6 до 8,6 см при нормальных условиях (15° , 760 мм рт. ст.).

4. Значительная часть энергии, теряемой α -частицами, приводит к возбуждению атомов. Число таких актов возбуждения в действительности превышает число актов ионизации. Переход из возбужденного состояния в невозбужденное происходит путем испускания света или путем перехода в кинетическую энергию.

Характерные свойства осколков деления. Осколки деления обладают свойствами, в какой-то мере подобными свойствам α -частиц. Различия свойств, однако, значительны:

1. Вместо резкого энергетического спектра, обнаруживаемого у α -излучения, у осколков деления имеются две широкие энергетические полосы, ширина которых составляет от 10 до 20% от средней энергии.

2. Осколки деления обладают во много раз большей энергией, чем α -частицы (в 15—30 раз), так что общая ионизация, производимая

осколком деления, значительно больше чем ионизация, производимая α -частицей.

3. Удельная плотность ионизации осколков деления значительно больше, чем у α -частиц. Интенсивность ионизации столь велика, что, несмотря на большую энергию, пробеги осколков деления меньше, чем пробеги α -частиц.

Поглощение α -частиц веществом. При прохождении через вещество α -частица теряет энергию в результате взаимодействия с атомами материала, через который она движется. После достаточного числа таких актов взаимодействия α -частица замедляется практически до полной

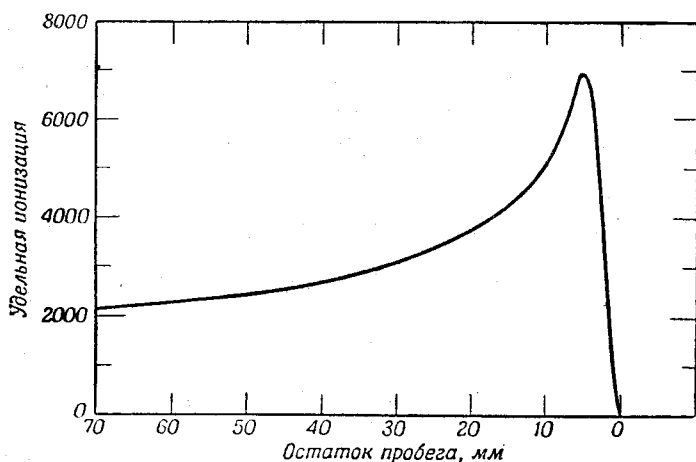


Рис. 75. Кривая удельной ионизации [3] для отдельной α -частицы, которая показывает зависимость числа пар ионов, образованных на 1 мм пути от расстояния до конца пробега α -частицы.

Ионизация в воздухе при 0° и 760 мм рт. ст. (подобные кривые можно найти в литературе [4,5]).

потери энергии; после этого она превращается в нейтральный атом гелия. При прохождении через вещество часть энергии, теряемой α -частицей, тратится на образование ионов в этом веществе. Другая часть энергии вызывает возбуждение атомов, что приводит к испусканию света при процессе перехода из возбужденного состояния. Когда α -частица замедляется настолько, что превращается в устойчивый нейтральный атом гелия, она теряет свою способность вызывать в дальнейшем заметную ионизацию. Ионизация, производимая на 1 мм пробега, меняется с энергией α -частиц. На рис. 75 она выражена как функция расстояния от конца пробега (в воздухе). Все расстояние, которое α -частица проходит через однородное вещество, например через воздух, называется пробегом в этом веществе. Пробег в каком-нибудь определенном веществе является функцией начальной энергии, и соотношение между ними описывается кривой пробег — энергия, определяемой эмпирически [2, 5, 81—83]. Однако пробег α -частицы не является однозначной функцией энергии. При испускании α -частиц одной энергии, несмотря на то, что пробеги оказываются почти одинаковыми, имеется все же некоторое различие.

Различие в пробегах α -частиц из моноэнергетического источника называется разбросом пробегов α -частиц (стреглинг). Разброс объясняется тем, что α -частицы, проходя через однородное вещество, теряют свою энергию не совсем одинаково; имеется разброс в потере энергии на одно столкновение и в расстоянии, проходимом между столкновениями, что

дает возможность некоторым α -частицам пройти больший путь, чем другим. Однако различие в общем пройденном расстоянии не очень велико, например, параметр разброса [5] (рис. 76) для α -частицы с пробегом 3,0 см составляет 0,058 см. Если источник не моноэнергетический, отдельные пробеги могут не разрешаться, но получится видимое увеличение разброса.

На рис. 76 изображена кривая *Б*, которая получится, если α -частицы направить через поглощающее вещество, например воздух, в виде параллельного пучка, а мелкую импульсную ионизационную камеру перемещать от источника вдоль пучка. Число сосчитываемых частиц остается постоянным, пока какая-то часть α -частиц не подойдет к концу своего пробега. Так как разброс по пробегам невелик, то число отсчетов α -частиц очень быстро уменьшается до нуля.

Кривая *А* — производная от кривой *Б* и представляет распределение пробегов всех α -частиц в пучке, т. е. она показывает разброс пробегов. Кривая *А* очень похожа на кривую ошибок Гаусса. «Ширина» кривой описывается параметром разброса α , который равен половине ширины пика на уровне, равном $1/e$ от его высоты (см. стр. 537).

Эти кривые соответствуют α -частицам со средним пробегом 3,0 см. Средний пробег — это расстояние, на котором задерживается половина всех α -частиц, т. е. расстояние до пика кривой *А*.

Для экспериментальных измерений применяется расстояние до точки пересечения оси с экстраполированной (пунктирная линия) «прямолинейной» частью кривой *Б*. Это расстояние называется экстраполированным пробегом и находится в известном соотношении со средним пробегом, значение которого приводится в большей части современной литературы.

Пробег α -частицы какой-нибудь определенной энергии зависит от вещества, через которое она проходит. Если пробег выражать в миллиграммах на 1 см^2 *, то по приближенной формуле Брегга пробег

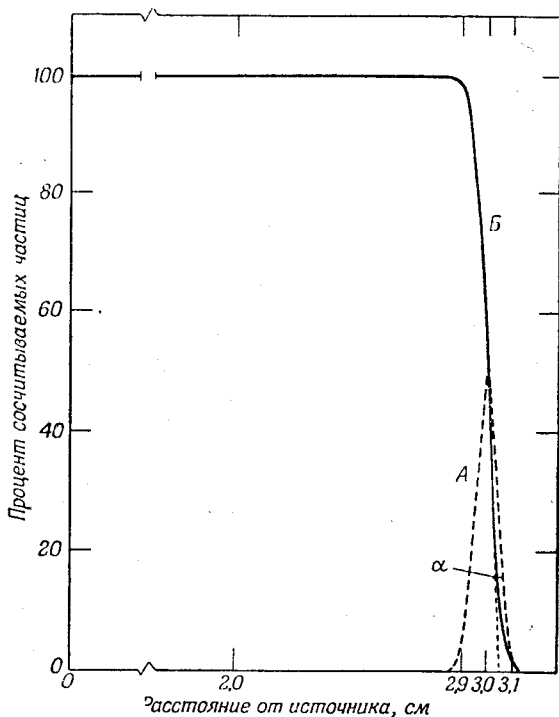


Рис. 76. Разброс по пробегам α -частиц.

А — относительное число α -частиц, конец пробега которых лежит на заданном расстоянии от источника; *Б* — доля (в процентах) α -частиц, проходящих данное расстояние (в параллельном пучке α -частиц), как функция расстояния от источника.

* Часто необходимо рассматривать пробеги α -частиц и осколков деления не только в газах, но и в твердых телах. Для этой цели поглощающая способность вещества по отношению к излучению выражается через поверхностную плотность, которая часто дается в миллиграммах на квадратный сантиметр и представляет собой вес слоя поглощающего вещества с площадью поперечного сечения 1 см^2 . С введением этой единицы приобретает больший смысл сравнение пробегов в веществах, значительно отличающихся по объемным плотностям.

пропорционален квадратному корню из атомного веса. Поэтому вес, необходимый для полной задержки α -частицы, будет большим для тяжелого элемента, чем для легкого *, т. е.

$$\frac{\text{Пробег (мг/см}^2\text{) в тяжелом веществе}}{\text{Пробег (мг/см}^2\text{) в воздухе (стандарт)}} > 1.$$

Установлено, однако, что для большинства веществ это отношение непостоянно и меняется в зависимости от энергии. Данные, касающиеся этого отношения, приведены в литературе [1, 2].

Когда α -частица проходит через поглощающее вещество, энергия, необходимая для ионизации, меняется от иона к иону, но число образуемых ионов так велико, что эти различия усредняются и среднее значение этой энергии в каком-либо определенном чистом веществе вполне постоянно **. Однако средняя энергия W , необходимая для образования одной пары ионов, заметно меняется от вещества к веществу. Конечно, наибольший интерес представляют газы; для них приведены некоторые приближенные значения [1, 38, 40, 42, 163] (в электроновольтах): воздух — 36, водород — 36, гелий *** — 30; углекислый газ — 34, неон *** — 28, аргон — 26, криптон — 24, ксенон — 22. Отсюда видно, что из легкодоступных сравнительно недорогих газов наибольшая ионизация происходит в аргоне. Поэтому аргон находит большое применение в качестве газа для заполнения ионизационных камер.

Количества энергии, необходимые для освобождения одного кванта света, также меняются от одного вещества к другому, но эти величины менее изучены.

Заряженные частицы в магнитном поле. Заряженная частица, двигаясь в магнитном поле H , описывает окружность радиусом

$$\rho = \frac{M}{eH} V, \quad (1)$$

где M — масса частицы, e — заряд и V — скорость частицы.

В заданном магнитном поле из-за большой разницы в массах β -частицы какой-нибудь определенной энергии отклоняются по окружностям меньшего радиуса ρ , чем α -частицы той же энергии. Вообще α -частицы настолько трудно отклонить, что требуются сравнительно большие поля (около 10 000 гс), чтобы завернуть их по окружностям с подходящими радиусами.

ВИДЫ ПРИБОРОВ

Методы (и приборы) для количественного определения α -излучателей и их идентификации можно широко классифицировать как методы полного анализа по всем α -лучам и как методы анализа по энергии α -лучей. При методе анализа первого вида измеряется излучение от всех присутствующих α -излучателей; этот метод применяется, когда известно, что имеется лишь один α -излучатель. Измерения энергии произ-

* Пробег α -частицы Po^{210} в воздухе составляет приблизительно 4,7 мг/см². По соотношению Брегга, пробег в алюминии 6,4 мг/см², а в свинце приблизительно 18 мг/см². В линейных единицах эти пробеги соответственно равны 3,84, 0,0024 и 0,0016 см.

** Среднее значение меняется слегка от одной α -частицы к другой, что приводит к некоторому различию в числе ионов, образуемых каждой частицей из группы моноэнергетических α -частиц. Распределение общего числа пар ионов на α -частицу в такой группе следует закону Гаусса подобно распределению пробегов, но соответствующий параметр разброса сравнительно меньше в данном случае, чем параметр разброса пробегов.

*** Джессе установил [163], что для «чистых» газов, содержащих обычно ничтожные следы загрязнений, W несколько больше, чем для сверхчистых газов.

водятся для оценки количества различных α -излучателей, присутствующих в одной пробе, или для определения энергии распада α -излучателей. Измерения осколков деления относятся к типу полного анализа; присутствующие ядра должны быть известны из других данных, например данных химической идентификации, определения энергии α -частиц или масс-спектроскопического анализа.

Приборы также нужно классифицировать в соответствии с характером используемого детектора. В большинстве детекторов α -частиц используется либо электрический заряд, возникший при прохождении α -частицы через детектор, либо одновременно происходящее возбуждение атомов (во многих случаях приводящее к свечению). К детекторам с электрическим зарядом относятся: 1) газонаполненные камеры, в которых электрическим полем собираются ионы*, созданные либо непосредственно α -частицей, либо путем размножения в камере, и измеряются их электрические заряды; 2) камеры Вильсона, в которых пересыщенный пар конденсируется на группах ионов и служит для обнаружения траектории частицы; 3) фотографические эмульсии, в которых освобождаемые заряды восстанавливают ионы серебра и приводят к образованию темного «трека» после проявления пластинки; 4) кристаллические и жидкостные ионизационные счетчики, в которых созданный заряд собирается при помощи электрического поля**. Детектирование света может осуществляться применением соответствующих сцинтилляторов, вообще кристаллических по своей природе, связанных с чувствительными детекторами света, такими, как фотоумножители. Практически все детекторы α -частиц, использованные в Плутониевом проекте, были типа газонаполненных камер; основной упор сделан на детекторы такого типа, хотя ниже рассматривается последующее применение детекторов другого типа.

К газонаполненным камерам относятся ионизационные камеры, пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера — Мюллера (Г — М). В камерах всех трех типов газ, подвергающийся воздействию α -лучей, находится между двумя электродами с большой разностью потенциалов между ними; электрическое поле служит для собирания ионов, образующихся под действием α -частиц, а полученный электрический заряд измеряется при помощи соответствующих устройств. В ионизационной камере собираются лишь ионы, образованные непосредственно при прохождении α -частиц; в последних двух детекторах ускорение электронов электрическим полем достаточно велико, чтобы происходила вторичная ионизация газа, приводящая к большому увеличению числа собираемых ионов. Первичный заряд, образуемый в аргоне одной α -частицей с энергией 5,3 Мэв, составляет $3 \cdot 10^{-14}$ к; в счетчиках с газовым усилением заряд может быть увеличен на множитель в пределах от 10 до 10^5 .

Когда ионы, созданные отдельной α -частицей, собираются в ионизационной камере, появляется напряжение на емкости, связанной с камерой***. Заряд с этой емкости затем стекает по сопротивлению и (или) в результате утечки в приборе для измерения заряда и в самой камере.

* Термин «ион» применяется здесь как к электронам, так и к атомным или молекулярным ионам.

** В этот перечень не включены редко применяемые детекторы, например искровой счетчик, цилиндры Фарадея, электронный умножитель и калориметр.

*** Эта емкость является суммой емкостей камеры (емкости собирающего электрода по отношению к электроду высокого напряжения и к другим проводникам, связанным с камерой), входной емкости измерительного прибора и емкости по отношению к другим проводникам, связывающим измерительный прибор с камерой.

Если сопротивление очень велико, а утечка очень мала, заряд может оставаться на емкости значительное время. Если в течение этого времени появляется ряд импульсов α -частиц, заряд «интегрируется». Средний заряд может затем измеряться очень чувствительными приборами (усилителями постоянного тока или электрометрами). Если скорость утечки равна притоку ионов к собирающему электроду, ток, проходящий через камеру, измеряется и детектор тогда является токовой ионизационной камерой.

При уменьшении емкости насколько это возможно импульс напряжения, вызванный отдельной α -частицей*, можно сделать измеримым при помощи подходящего усилителя. Собирающее напряжение в импульсной ионизационной камере вообще выше, чем в токовой камере, так как ионы желательно собрать возможно скорее (см. стр. 577 и сл.). Вслед за усилением импульс попадает в регистрирующий контур или устройство, с которым связан выход усилителя. Для регистрации больших скоростей счета обычно применяются пересчетные контуры.

Точно так же пропорциональные счетчики или счетчики Г—М являются импульсными счетчиками; хотя распространение области их применения в качестве камер, измеряющих ток, и возможно, но, как описано выше, такое применение встречается редко. Несмотря на очень большое усиление заряда в счетчике Г—М (приблизительно в 10^5 раз для α -частиц), для α -измерений они обычно не применяются потому, что 1) счетчики Г—М дают импульсы одинаковой амплитуды для α -частиц, β -частиц и γ -квантов, что приводит к невозможности их различить и 2) счетчик Г—М имеет после импульса длительное мертвое время, что ограничивает возможную скорость счета. Хотя усилители, применяемые для импульсных ионизационных камер и пропорциональных α -счетчиков, могут отличаться (главным образом по коэффициенту усиления и частотной характеристике), пересчетные схемы практически могут быть у них совершенно одинаковыми.

Методы измерения тока редко применялись для аналитических работ, за исключением измерения очень интенсивных α -источников, которые нельзя было исследовать при помощи импульсных камер. Для меньших проб этот метод имеет ряд недостатков.

1. Ионизация, производимая отдельной α -частицей, зависит от ее энергии, так что равные числа α -частиц с различными энергиями создают различные ионизационные токи.

2. Самопоглощение в пробе может весьма значительно снизить ионизацию, несмотря на то, что проба практически невесома; отсюда измерение α -активности при умеренной толщине навески даст заниженный результат.

3. Если исключить наиболее чувствительные детектирующие приборы, наименьшая измеримая проба должна испускать хотя бы 10 α -частиц в минуту (10 α -частиц полония в минуту создают ток около $4 \cdot 10^{-15}$ а).

4. Ионизацию, производимую β -лучами, γ -лучами и космическими лучами, нельзя отличить от ионизации α -лучами, что приводит к повышению неустраняемого фона.

Импульсная камера** не имеет этих недостатков и обладает следующими полезными свойствами:

* За исключением амплитуды импульса, эти рассуждения можно отнести и к счетчикам деления.

** Это рассмотрение относится лишь к пропорциональным импульсным камерам, таким как импульсная ионизационная камера и пропорциональный счетчик, и не включает счетчики Г—М; с некоторыми видоизменениями сцинтилляционные счетчики обладают теми же свойствами.

1. В широком интервале энергии одна α -частица или один осколок деления создают один импульс.

2. Самопоглощение в пробе играет значительно меньшую роль, поскольку α -частица или осколок деления могут создать сосчитываемый импульс, даже в том случае, если за счет поглощения в твердом веществе пробы они потеряли свыше 90% своего пробега.

3. Наименьшие измеримые пробы ограничиваются лишь фоном камеры, который в специальных α -счетчиках может быть снижен до величины, меньшей чем 0,1 имп/мин (стр. 502), но в большинстве α -счетчиков он обычно порядка 1 имп/мин.

4. Импульс α -частицы или осколка деления может быть дискриминирован от фона, обусловленного большим числом импульсов β -, γ - и космических лучей, а импульс осколка деления можно дискриминировать от фона, обусловленного большим числом α -частиц.

Различные формы импульсной камеры являются наиболее важными из всех приборов для анализа по α -лучам и осколкам деления.

АППАРАТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПО α -ЛУЧАМ И ОСКОЛКАМ ДЕЛЕНИЯ

Важной характеристикой импульсной камеры (и соединенного с ней усилителя) является форма импульса от ионизации, производимой тяжелой ионизирующей частицей. Камеры и усилители устроены так, чтобы сделать их по возможности более узкими (т. е. непродолжительными), из-за влияния продолжительности импульса на разрешающее время счетчика. Этот эффект коротко рассматривается здесь и более подробно на стр. 577*.

Просчеты и допустимая интенсивность излучения. Из-за конечной длительности импульсов от α -импульсной ионизационной камеры и вследствие того, что радиоактивное вещество испускает излучение случайным образом, две α -частицы могут вызвать импульсы, перекрывающиеся в течение короткого промежутка времени. Если интервал между испусканием обоих α -частиц короче средней длительности импульса, то эти две α -частицы будут зарегистрированы счетным контуром в виде одного импульса. Измеренная скорость счета будет соответственно понижена, а потери в числе импульсов называются потерями на случайные совпадения. Аналогичный эффект имеет место при счете осколков деления.

При возрастании скорости счета просчеты от случайных совпадений, на которые нужно вносить поправки, возрастают не пропорционально; такие поправки рассмотрены на стр. 492 и сл. Очевидно, что с уменьшением длительности импульса вероятность совпадения уменьшается; таким образом, при заданной скорости счета уменьшаются просчеты на случайные совпадения и увеличивается максимально возможная скорость счета.

Очень часто α -частицы приходится считать в присутствии β - и γ -излучения. Если число α -распадов сравнимо с числом β -распадов, можно легко выделить импульсы от α -частиц, так как ионизация, производимая на 1 мм пробега β -частицей, значительно меньше, чем ионизация, производимая α -частицей; поэтому (в малых камерах) прохождение β -частицы приводит к возникновению значительно меньшего импульса, чем

* Существо этого рассуждения применимо к любому детектору, образующему импульсы, в которых величина выходного импульса строго зависит от энергии, потерянной в детекторе быстро движущейся частицей. В эту группу приборов входят импульсные ионизационные камеры, пропорциональные счетчики, а также сцинтилляционные счетчики, кристаллические счетчики и жидкостные ионизационные счетчики.

прохождение α -частицы*. Если селектор величины импульсов (см. стр. 577) установлен так, что наибольший импульс, производимый β -частицей, не сосчитывается, можно регистрировать α -частицы, не регистрируя β -частиц. В действительности при пользовании ионизационными камерами β -импульсы настолько малы, что они не выходят за пределы шумов (стр. 581). Если число β -импульсов очень велико, они могут не разрешаться, и много импульсов, появляющихся в течение одного небольшого промежутка времени, могут накладываться, в результате чего их сумма достигает величины отдельного α -импульса, что приводит к избыточным отсчетам. Очевидно, что, если сделать все импульсы очень непродолжительными, вероятность наложения станет значительно меньшей и можно допустить большее число β -импульсов.

Поэтому ионизационная камера, в которой образуются острые импульсы, теряет мало импульсов на совпадениях и в то же время она может работать при большей интенсивности β -излучения.

Эти же рассуждения применимы к счету осколков деления с той разницей, что необходимо наложение значительно большего числа электронов для создания «ложного» импульса, так как общая ионизация, производимая осколком деления, во много раз больше ионизации, производимой α -частицей. Кроме того, большая разница между ионизацией, производимой осколками деления и α -частицами, позволяет считать деления в присутствии большого числа α -частиц. Допустимое количество α -частиц также определяется продолжительностью импульса, так как от этого зависит, смогут ли не смогут α -импульсы в результате наложения образовать «ложный импульс деления».

Просчеты при счете осколков деления и допустимый α -фон связаны между собой так же, как просчеты β -импульсов и допустимый β -фон.

Поправки на просчеты. Несмотря на появление приборов с небольшими просчетами, часто нужно было прибегать к таким скоростям счета, при которых требовалось внесение поправки на просчеты. При этом необходимо эмпирически откалибровать аппаратуру. Здесь дается описание полезных методов, а величины просчетов для отдельных приборов рассматриваются на стр. 506 и сл. и сведены в табл. 105.

Для определения величины просчетов применялся ряд методов. Некоторые из них являются первичными методами, которые не зависят от предварительных измерений; другие являются вторичными, зависящими от предшествующей калибровки. Этот вопрос подробно рассмотрен в работах Кохмана и Бирса [6, 7]; здесь описаны лишь методы, применявшиеся в Плутониевом проекте.

Первичным применявшимся методом был метод парных источников [8]. Пара проб измеряется сначала отдельно, а потом совместно, причем принимаются меры к замене каждой пробы пустым образцом. Если формула просчетов содержит лишь один параметр, то измерение одной такой пары достаточно для определения этого параметра. Примером такого уравнения является

$$N = R + \tau R^2,$$

где N — истинное число импульсов, R — регистрируемое число импульсов, τ — параметр, характеризующий поправку на разрешение или мерт-

* Удельная плотность ионизации β -частицы меняется в пределах от 20 до 5 пар ионов на 1 мм пробега в воздухе (при атмосферном давлении) для интервала энергии соответственно от 60 Кэв до 1,5 Мэв, в то время как у α -частиц удельная плотность ионизации меняется в пределах от 2200 до 7000 пар ионов на 1 мм пробега соответственно для интервала энергии 7,9—0,95 Мэв. Вероятность ионизации γ -квантами составляет лишь небольшой процент по отношению к вероятности ионизации таким же числом β -частиц; поэтому γ -лучи редко искажают α -счет.

вое время. Для более точных поправочных формул требуется больше данных, которые могут быть получены измерением ряда пар при различной скорости счета [8]. Для практических целей, когда просчеты невелики, вообще достаточен один параметр.

Применяли два вторичных метода: 1) измерение калиброванных проб и 2) измерение распада веществ с известным периодом полураспада. Можно было измерить пробу или серию проб с различной скоростью счета на счетчике, для которого просчеты были определены и, следовательно, можно было подсчитать истинную скорость счета. Эти пробы затем могли служить для определения поправок на просчеты в других α -счетчиках путем сравнения наблюдаемой скорости счета с действительной известной скоростью счета. Если применяется лишь одна такая проба, нужно принять меры предосторожности, чтобы число импульсов было таким же, как в калибрующем счетчике. Например, может оказаться необходимым производить измерение в той же части плато кривой зависимости эффективности счета от усиления (или напряжения). Если нет уверенности в том, что эффективность счета такая же, как в калибрующем счетчике, то можно измерить несколько проб с различной скоростью счета, чтобы можно было исключить этот эффект.

Если период полураспада какого-либо α -излучателя был точно определен, например, измерением при помощи счетчика, для которого поправки на просчеты были известны, то этот α -излучатель может быть использован для определения поправки на просчеты у других счетчиков. Измеряется распад в течение ряда периодов полураспада вплоть до таких скоростей счета, при которых несущественны просчеты и отклонение кривой распада от рассчитанной по известному периоду полураспада служит для определения просчетов при более высоких скоростях счета.

Методика с парой образцов является вообще более предпочтительной. Поскольку во всех этих методах приходится определять небольшие разности больших чисел, точное измерение параметра просчетов требует большой статистической точности (см. ниже).

Статистика и точность счета. Между числом атомов радиоактивного вещества, N_0 и скоростью его распада существует соотношение:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\lambda N_0 = -\frac{N_0 \ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} = -\frac{0,693 N_0}{T_{\frac{1}{2}}}, \quad (2)$$

где $T_{\frac{1}{2}}$ — это период полураспада, а член dN_0/dt можно рассматривать как «среднюю» или «идеальную» скорость распада. При использовании счетчика с известной эффективностью счета (см. ниже) измеренная скорость распада никогда не равна его средней скорости, но отличается от нее на число, зависящее от статистической точности счета (если исходить из предположения, что другие ошибки исключены).

Разность между измеренной и средней скоростью счета связана со случайностью радиоактивного распада, т. е. радиоактивное вещество испускает не постоянное число частиц в каждую единицу времени, а переменное число, которое, однако, случайно флуктуирует вокруг средней скорости распада, определяемой уравнением (2). Измеренная скорость распада (если считать, что заметного изменения N_0 из-за распада не происходит) приближается к средней скорости распада, когда число импульсов становится очень большим. Когда же измеряется небольшое число импульсов, отклонение измеренной величины от средней может оказаться сравнительно большим. Обычно неудобно измерять для какой-нибудь пробы очень большое число импульсов, а поэтому желательно оценить

вероятность заметного отклонения измеренной скорости счета от средней. Методы определения этой вероятности основываются на статистической теории вероятности. Применение этой теории к проблемам счета подробно обсуждается в ряде работ [1, 2, 9—14]. Результаты можно сформулировать следующим образом:

1. Пусть M — число сосчитанных импульсов, а $K\sqrt{M}$ — отклонение от измеренного значения (K — постоянная величина).

2. Пусть P — вероятность того, что идеальное число распадов M_0 отклоняется от M на величину, меньшую чем $K\sqrt{M}$, т. е. P — это вероятность того, что M_0 лежит в области между $M \pm K\sqrt{M}$ или $M - K\sqrt{M} < M_0 < M + K\sqrt{M}$.

3. P является функцией K , приведенной в табл. 103. Из значений, приведенных в табл. 103, чаще всего употребляются вероятная и стандартная ошибки. Когда приводятся ошибки счета импульсов, желательно, чтобы был ясно указан их характер.

Таблица 103

 P как функция K

P^a	K	Общепринятое наименование $K\sqrt{M}$
0,5	0,6745	Вероятная ошибка
0,683	1,000	Стандартная ошибка
0,900	1,645	Ошибка при надежности 90%
0,950	1,960	Ошибка при надежности 95%
0,990	2,575	Ошибка при надежности 99%

^a Вероятность того, что $M - K\sqrt{M} < M_0 < M + K\sqrt{M}$.

Таким образом, если всего сосчитано 9 000 000 имп., то с вероятностью 99% M_0 находится в пределах 8 992 275 — 9 007 725 имп., поскольку

$$2,575 \sqrt{9 \cdot 10^6} = 7725.$$

Вероятность того, что M_0 лежит в пределах 8 997 976—9 002 024 имп., равна 50%.

Измерения времени обычно можно производить с очень большой точностью. Так, в определении скорости распада $\frac{dN}{dt}$ по измеренным значениям M и t можно считать, что ошибка в значении $\frac{dN}{dt}$ связана лишь с ошибкой в определении величины M . Поэтому, если не произошло заметной убыли количества вещества, то $\frac{dN}{dt} = \frac{M}{t}$ и ошибка в определении $\frac{dN}{dt}$ равна

$$\pm \frac{K\sqrt{M}}{t} = \pm K\sqrt{\frac{dN/dt}{t}}.$$

Если в примере, приведенном выше, t равно 1000 мин., то с вероятностью 99% $\frac{dN_0}{dt}$ (средняя скорость распада) лежит в пределах 8992,3—9007,7 имп/мин.

Если период полураспада известен с достаточной точностью, N можно определить с той же точностью, что и $\frac{dN}{dt}$.

Таким образом, если нужно провести анализ по счету числа частиц особенно точно, необходимо производить отсчет в течение достаточно продолжительного промежутка времени, чтобы отношение «ошибки счета» к общему числу импульсов (т. е. $\frac{K \sqrt{M}}{M}$ равно $\frac{K}{\sqrt{M}}$) стало меньше той ошибки, которая желательна для данной задачи. Так, в приведенном выше примере, если желательно было измерить (с надежностью 90%) скорость распада с ошибкой счета, не превышающей 0,04%, измерение проводили в течение промежутка времени, недостаточного для такой точности, поскольку $\frac{K}{\sqrt{M}}$ (если K равен 1,645) составляет 0,00055 или 0,055%.

Однако если даже продлить измерение на 880 мин. (после чего $\frac{K}{\sqrt{M}}$ становится равным 0,0004), только ошибка в числе импульсов снижается до величины 0,04%. Нужно еще рассмотреть другие ошибки, связанные с выделением аликвотной части и приготовлением пробы, причем их нужно либо исключить, либо рассмотреть отдельно [13, 15, 16]. Обычно не имеет смысла достигать большой точности в счете, пока другие ошибки не сведены, по крайней мере, до той же величины.

В тех случаях, когда можно выбирать величину пробы (т. е. когда имеется в распоряжении достаточная активность и толщина образца не становится настолько большой, чтобы сделать заметными ошибки от самопоглощения), желательно применять скорость счета возможно большую, чтобы набрать большое число импульсов в приемлемое время. В этом случае верхний предел скорости счета определяется просчетами в счетчике, так как нежелательно применять скорость счета, при которой ошибка в поправке на просчеты превосходила бы допустимую ошибку в числе импульсов. Таким образом можно добиться большой статистической точности за короткое время при помощи счетчиков с небольшим числом просчетов из-за разрешающего времени, таких, например, как электронно-импульсные ионизационные камеры, пропорциональные α -счетчики и сцинтиляционные счетчики (см. стр. 508 и сл.).

Геометрический коэффициент и эффективность счета счетчиков. Целью радиохимического анализа является определение абсолютного или относительного числа атомов анализируемого изотопа, присутствующих в пробе. Поэтому необходимо перевести измеренную скорость счета (число импульсов в минуту) анализируемого изотопа в скорость распада (число распадов в минуту), что находится в прямой связи с числом имеющихся атомов в пробе (уравнение 2). Эффективность счета Y определяется как доля частиц, сосчитываемых в камере, к общему числу распадов, т. е.

$$Y = \frac{\text{Число импульсов в минуту}}{\text{Число распадов в минуту}},$$

где скорость счета исправлена с учетом просчетов (стр. 492) и за вычетом фона (стр. 502).

Эффективность счета определяется рядом факторов. Принято считать, что они действуют независимо, так что в общем случае эффективность счета

$$Y = (N)(G)(B)(S)(I)(A)(P), \text{ при } NG \leq 1, \quad (3)$$

где G — геометрический коэффициент ≤ 1 ;

B — коэффициент обратного рассеяния ≥ 1 ;

S — коэффициент рассеяния ≥ 1 ;

I — вероятность обнаружения ≤ 1 ;

A — коэффициент самопоглощения ≤ 1 ;

P — коэффициент поглощения ≤ 1 ;

N — число частиц на один акт распада, регистрируемых с одинаковой вероятностью.

В случае α -частиц и осколков деления некоторыми из этих коэффициентов можно пренебречь, так как они, по существу, близки к единице. Например, α -частицей или осколком образуется такое количество ионов, что если частица достигает камеры без значительных потерь энергии на поглощение (или самопоглощение), то она наверняка сосчитывается. Возможно, что поглощение или самопоглощение понизят энергию α -частиц до их проникновения в камеру настолько, что ионизация окажется недостаточной, чтобы вызвать импульс, поддающийся регистрации. Это обстоятельство учитывается множителем A или P . Так, $I = 1^*$. Точно так же α -частицы и осколки деления мало рассеиваются в особенности элементами с небольшим атомным весом, так что даже в счетчиках с небольшим геометрическим коэффициентом (стр. 519) можно принять, что $S = 1$. Рассмотрение множителя P дается ниже (см. стр. 542). Для ряда случаев можно считать, что $P = 1$. Для счетчика делений $N = 2$, потому что в почти противоположных направлениях испускается два осколка с приблизительно одинаковой ионизирующей способностью. Для плоско-параллельной камеры $NG = 1$. В α -счетчиках $N = 1$. Другие коэффициенты (G , B и A) рассматриваются ниже. В счетчике делений $B = 1$, потому что, если даже осколок и рассеивается в обратном направлении, его нельзя отдельно сосчитать из-за ионов, одновременно образуемых другим осколком. Однако известно, что для определенных α -счетчиков B не равно 1.

Геометрический коэффициент. Геометрический коэффициент можно определить 1) как относительный телесный угол, охватываемый апертурой камеры по отношению к пробе, т. е. среднее значение телесного угла, поделенное на 4π , или 2) как долю α -частиц, испускаемых из пробы в направлении апертуры камеры. Чаше всего встречаются два геометрических коэффициента — 50%-ный и «малый», — т. е. меньший чем 1%. В 50%-ной камере плоская проба помещается внутри камеры, и поскольку половина частиц испускается наружу, то по отношению к пробе относительный телесный угол равен 0,5. В счетчике с малым геометрическим коэффициентом проба помещается на некотором расстоянии от апертуры, открывающейся в счетчик.

Обратное рассеяние. Экспериментально установлено, что некоторые α -частицы, испускаемые внутрь пластинки пробы, рассеиваются обратно в камеру и могут быть сосчитаны. Убедительные опытные данные довольно скудны и многие детали еще экспериментально не исследованы.

Согласно модели, принятой в настоящее время, некоторые α -частицы, испускаемые внутрь пластинки пробы под небольшими углами к поверхности пластинки, рассеиваются обратно через поверхность пластинки (рис. 77). Большинство α -частиц, рассеиваемых обратно, выходит под

* $I = 1$ лишь в том случае, когда контур установлен так, что считаются все нормальные α -частицы, т. е. те, которые не рассеивались обратно или не были частично поглощены. В большинстве камер ионизация, производимая нормальными частицами, не меняется больше, чем на множитель от 2 до 5. Однако в некоторых пропорциональных счетчиках (стр. 511) внутреннее усиление может зависеть от геометрического положения траектории α -частицы, так что импульсы на выходе контура могут отличаться большими множителями. $I = 1$ относится к условиям, при которых сосчитываются все нормальные α -частицы, невзирая на то, что наименьшие импульсы значительно меньше наибольших импульсов.

небольшими углами, и лишь небольшая часть — вертикально в обратном направлении *. Рассеянные α -частицы, вследствие того что они проходят через пластинку пробы, замедляются и поэтому могут создать в газе меньше ионов, чем прямо испущенные α -частицы.

По теоретическим предсказаниям [18], около 3,4% α -частиц Pu^{239} (пробег в воздухе приблизительно 3,7 см), испускаемых в плоскую платиновую подложку, рассеивается в обратном направлении, т. е. $B = 1,034$. Поскольку 50% α -частиц входит в пластину, процент сосчитываемых α -частиц равен 51,7. Были поставлены опыты для измерения этой величины [19, 20]. Сначала пробу измеряли в тщательно откалиброванной камере с малым геометрическим коэффициентом, помещенной в вакуум (воздушная плоско-параллельная α -камера), затем ее растворяли и аликвотные части измеряли в воздушной плоско-параллельной α -камере с 50%-ной геометрией (см. стр. 505 и 526). Рассеянные обратно α -частицы составляют ничтожную часть к числу отсчетов в камере с малым геометрическим коэффициентом, т. е. $B = 1$. Таким образом, этот прибор может служить абсолютным геометрическим стандартом. Эксперименты показывают, что коэффициент обратного рассеяния для α -частиц Pu^{239} на платине должен быть равен 1,04. До настоящего времени имеется лишь несколько точных измерений B для других α -излучателей и других рассеивающих материалов.

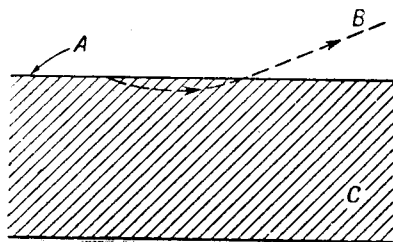


Рис. 77. Обратное рассеяние α -частиц.

А — α -излучающая проба; В — средний путь типичной α -частицы, претерпевающей обратное рассеяние (сглажены многие акты рассеяния в случайных направлениях). Поскольку обратное рассеяние является многократным, представляющим собой главным образом рассеяние α -частиц под малыми углами, то испытывшие обратное рассеяние α -частицы входят в пластинку и выходят из нее под малыми углами; С — пластинка, на которую нанесена проба.

Теоретические предсказания [18], относящиеся к другим вопросам, связанным с обратным рассеянием, на опыте количественно не проверялись, хотя качественное согласие оказалось хорошим. Известно, что обратное рассеяние возрастает с уменьшением энергии испускаемых α -частиц, так что при энергиях α -частиц, как у α -частиц U^{238} , обратное рассеяние очень большое [21]. Обратное рассеяние оказывается меньшим на пробах с пластинками из вещества с небольшим атомным весом, но величина этого изменения точно неизвестна **.

Самопоглощение. Когда α -излучатель наносится на пластинку для счета в камере, α -активность может быть распределена в некотором количестве твердого вещества. Наиболее важными источниками твердого вещества являются следующие:

1. Сам по себе α -излучатель может иметь небольшую удельную активность ***, так что для получения приемлемой скорости счета требуются заметные весовые количества вещества.

2. Альфа-излучатель, находящийся в количествах, значительно меньших, чем один микрограмм, может, однако, быть осажден с большим количеством соли носителя и распределен в ней.

* Подавляющее большинство рассеиваемых обратно α -частиц выходит под углом к поверхности пробы, меньшим чем 25° (на платине) [17].

** При осаждении равных активностей на кварц и на платину отношение скорости счета на платине к скорости счета на кварце оказалось равным 1,027 для α -частиц с энергией 4,8 и 5,5 Мэв [22].

*** Удельная активность — это активность на весовую единицу, например, удельная активность природного урана равна 1501 распаду в минуту на 1 мг.

3. Растворенные соли, попадающие вместе с нечистой «дистиллированной» водой и другими реактивами или за счет выщелачивания стенок стеклянной посуды; непосредственное упаривание аликвотных частей растворов, содержащих α -излучатели, часто приводит к появлению твердых осадков, если даже предполагалось, что растворы являются чисто индикаторными.

Значительная часть α -частиц, испускаемых из толстых проб, должна проходить через заметные слои твердого вещества, прежде чем попасть в газ камеры (рис. 78). Альфа-частицы, испускаемые под малыми углами к плоскости пробы, должны проходить наибольшие пути в твердом веществе и при достаточном количестве вещества некоторые из них полностью поглощаются. Для полной задержки α -частицы требуется небольшое количество твердого вещества, например, α -частицы Po^{210} (пробег в воздухе 3,84 см) поглощаются слоем слюды толщиной 0,025 мм.

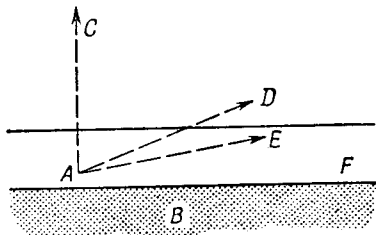


Рис. 78. Альфа-частицы излучателя, распределенного в твердом веществе.

А — точка, из которой испускаются α -частицы; В — пластинка, на которую нанесена проба; С — путь, проходимый α -частицей, испущенной вертикально; D — путь, проходимый α -частицей, испущенной наклонно. Большая часть пробега падает на твердое вещество, но и на газ приходится часть пробега, достаточная для создания сосчитываемого импульса; E — путь, проходимый другой α -частицей, испущенной наклонно; угол может быть настолько малым, что весь пробег заканчивается в твердом веществе; F — твердое вещество, в котором распределена активность; распределение принято однородным, хотя обычно это не достигается.

На рис. 78 показано влияние угла испускания на поглощение α -частиц в однородно распределенной пробе. В камере с 50%-ной геометрией часть импульсов всегда теряется из-за самопоглощения, причем доля теряемых импульсов возрастает с увеличением толщины пробы. Если количество твердого вещества на пластинке очень мало (по существу невесомая проба), эта доля может быть ничтожно малой, но, если на пластинке имеются видимые количества твердого вещества, число теряемых импульсов может быть значительным. В идеально распределенной пробе долю α -частиц, F, теряемых за счет самопоглощения в пробе, можно вычислить по формуле

$$F = \frac{1}{2} \frac{t}{R}, \quad (4)$$

где $\frac{t}{R}$ — приблизительное значение отношения толщины пробы к «пробегу» * α -частицы в твердом веществе пробы [23]. Поскольку в большинстве случаев пробы не могут иметь идеального распределения, влияние веса вещества пробы вообще больше, чем следует из уравнения (4). Образование местных утолщений может привести к большим потерям за счет самопоглощения (см. стр. 568).

Если подложка не гладко отполирована, активное вещество откладывается в углублениях подложки и при небольших углах испускания происходит некоторое поглощение. Этот эффект классифицируется как самопоглощение, так как он свойственен только отдельным пробам.

Счетчики с малым геометрическим коэффициентом в известных пределах не меняют свои показания в зависимости от толщины пробы. Как показано на рис. 78, α -частицы, испущенные перпендикулярно к поверх-

* Поскольку для возникновения сосчитываемого импульса требуется некоторая остаточная энергия у α -частицы (величина которой зависит от контура), «пробег» R представляет собой максимальное расстояние, которое α -частица может пройти в веществе пробы и еще попасть в счет при выходе в камеру. R всегда меньше действительного пробега [см. уравнение (12)].

ности пробы, полностью не задерживаются, пока толщина пробы меньше пробега α -частицы. Однако значительная часть пробега должна оставаться для прохождения через окошко счетчика и создания импульса в камере. Из-за местных утолщений и в этом случае эффективная толщина обычно больше средней толщины.

Абсолютные и относительные измерения. Если бы было возможно определить все коэффициенты, входящие в уравнение (3), то измеренную скорость счета можно перевести в абсолютное число распадов и, следовательно, определить количество находящегося в пробе вещества. Во многих опытах нет необходимости знать абсолютную эффективность счета, Y , например, если радиоактивность используется в опытах с индикаторами и требуется лишь, чтобы все подходящие коэффициенты*, т. е. B , G и A , оставались постоянными. Характер обратного рассеяния может быть воспроизведен, если для всех образцов применяется одинаковый материал, определяющий рассеивание. Геометрия обычно остается постоянной для данного прибора. Обычно самопоглощение трудно точно воспроизвести, если не считать тех случаев, когда эта величина очень мала. Однако при нанесении заметных количеств твердого вещества (порядка $0,1 \text{ мг/см}^2$) путем тщательного распределения можно получить воспроизводимость порядка от 1 до 5% в 2π -счетчиках. Для счетчиков с малым геометрическим коэффициентом (см. стр. 519) как самопоглощение, так и обратное рассеяние имеют значительно меньшее значение.

Плато. Из-за относительной однородности энергии α -частиц для данного α -излучателя ионизация, производимая на полном пробеге, также вполне однородна. Поэтому при подходящем устройстве детекторов, применяемых для α -счета, можно получить импульсы напряжения почти одинаковой величины. Однако большинство детекторов, применяемых для α -счета (в отличие от измерений энергии α -частиц), не дает однородных импульсов вследствие таких факторов, как ограниченная глубина детектора (α -частица не реализует весь свой пробег в детекторе, например, она сталкивается со стенкой), влияние «положительных ионов» (стр. 546) и вариация усиления в детекторе в зависимости от положения траектории ионизирующей частицы (стр. 511).

Если α -частица до попадания в детектор потеряла часть своей энергии, ионизация (или свет), возникающая в детектирующей области, уменьшается, а поэтому, помимо тех эффектов, которые связаны с самим детектором, амплитуда импульса также уменьшается. Первичной причиной такой деградации энергии является поглощение (самопоглощение в пробе и «внешнее» поглощение, включающее поглощение в окошке) и обратное рассеяние. Потери энергии при обратном рассеянии в действительности связаны с поглощением, поскольку α -частица до того, как она, многократно рассеиваясь, выбрасывается, проходит через часть подложки. Характер этих эффектов таков, что заряд (или свет), вызванный α -частицей с частично поглощенным пробегом, имеет значение в пределах от полной величины ионизации (или света) практически до нуля.

Регистрирующее устройство для импульсных счетчиков имеет обычно дискриминатор импульсов (стр. 577), допускающий регистрацию импульсов, амплитуда которых больше некоторого значения. При фиксированном коэффициенте усиления и определенной установке дискриминатора

* Для обеспечения 100%-ной вероятности детектирования, т. е. для случая, когда $I=1$, в некоторых 2π -пропорциональных счетчиках важное значение имеет контроль положения источника и распределения образца по поверхности (см. стр. 511 и сноску на стр. 496).

сосчитываются лишь импульсы, амплитуда которых по выходе из детектора больше некоторой определенной величины. При той же установке дискриминатора и большем коэффициенте усиления регистрируются импульсы меньшей амплитуды из детектора (так же как и импульсы большей амплитуды, которые регистрировались до этого). Если скорость счета для некоторого определенного α -излучающего образца и для определенного детектора измерять как функцию коэффициента усиления, скорость счета будет вообще монотонно возрастать с увеличением коэффициента усиления до тех пор, пока не начнет сосчитываться вся масса α -частиц; дальнейшее увеличение усиления не будет заметно увеличивать скорости счета. Кривая, представляющая скорость счета как функцию коэффициента усиления для значений коэффициента усиления, большего чем эта точка, называется «плато по коэффициенту усиления», так как она является близкой к горизонтальной. Вследствие наличия коротких траекторий α -частиц, а также поглощения и рассеяния, это плато имеет наклон, т. е. увеличение коэффициента усиления продолжает увеличивать скорость счета.

В детекторах, имеющих внутреннее усиление (пропорциональные и сцинтилляционные счетчики), амплитуда импульса из детектора является функцией коэффициента внутреннего усиления, так же как и первоначальной ионизации в треке. Поскольку этот коэффициент возрастает с ростом напряженности электрического поля в детекторе, амплитуда импульсов увеличивается с повышением приложенной к детектору разности потенциалов. Таким образом, при фиксированных коэффициенте усиления и установке дискриминатора число сосчитываемых импульсов возрастает с увеличением напряжения. Кривая, представляющая скорость счета как функцию напряжения, называется «характеристикой по напряжению» (рис. 116). У импульсных ионизационных камер используется лишь плато по усилению, так как, если электрическое поле достаточно для разделения положительных и отрицательных зарядов, импульс от детектора не зависит от напряжения. Для детекторов с внутренним усилением любой вид характеристики дает необходимые сведения*, т. е. меру распределения импульсов по амплитуде.

Поскольку характеристика снимается, чтобы убедиться в том, что сосчитывается подавляющее большинство импульсов детектора, любой вид характеристики может служить для этой цели, хотя легкость интерпретации формы характеристики (плато) будет различной для характеристик различных видов (стр. 582 и сл.).

Снимать характеристики нужно еще и для того, чтобы выяснить, вызывает ли ожидаемое смещение или изменение соответствующих переменных значительное изменение эффективности счета. Так, при работе импульсной ионизационной камеры скорость счета для какой-либо пробы может изменяться (т. е. рабочая точка будет смещаться вдоль плато на характеристике) в связи с изменением коэффициента усиления (например, из-за дрейфа усилителя или установки другого усилителя). Это означает, что, если плато имеет значительный наклон, желательно работать в возможно более пологой ее части — по усилению или по амплитуде импульсов. Необходимая степень пологости плато, конечно, зависит

* Вариантом плато усиления является плато дискриминатора импульсов, связанного с изменением установки дискриминатора (т. е. напряжение импульса, выше которого срабатывает счетный контур) при фиксированном коэффициенте усиления. Хотя каждое из этих трех типов плато дает сведения об одном и том же явлении, т. е. о распределении импульсов по амплитуде, возрастание скорости счета с единичным приращением по ординате будет весьма различным для характеристик различного типа (стр. 582 и сл.).

от стабильности усилителя или дискриминатора. Обычными методами стабилизации можно сделать достаточно малым дрейф вдоль плато. Другие факторы могут заставить работать в точке, не лежащей на самой пологой части плато (стр. 587).

Для детекторов, имеющих плато по напряжению (пропорциональные и сцинтилляционные счетчики), чистое усиление более чувствительно к данному проценту изменения высокого напряжения, чем к такому же проценту изменения усиления или порога дискриминации, т. е. плато по напряжению (соответствующим образом нормированному) имеет более крутой наклон. Для таких детекторов плато по напряжению служат лучшей мерой ожидаемого смещения скорости счета при изменении свойств схемы. К сожалению, внутреннее усиление не является функцией одного лишь напряжения, так как 1) газовое усиление является также функцией состава газа, который может со временем изменяться, например, вследствие газовыделения из стенок трубки в запаянных счетчиках или из-за изменений давления, чистоты газа, процентного состава (смеси) в проточных системах и 2) фоточувствительность и усиление тока в фотоумножителях может смещаться даже при фиксированном напряжении. По этой причине воспроизводимость в детекторах, чувствительных к напряжению, бывает обычно хуже, чем в импульсных ионизационных камерах, хотя для многих измерений эти детекторы и обладают достаточной устойчивостью. В счетчиках с небольшим геометрическим коэффициентом (стр. 519) плато вообще бывают более пологими, чем в 2π -счетчиках [17, 164] и поэтому счетчики с малым геометрическим коэффициентом менее чувствительны к смещениям в контуре и в газе.

Поскольку вид характеристики (любой из трех типов) зависит от распределения импульсов, полученных от данной пробы по амплитуде, плато, снятые для различных проб могут значительно отличаться по своим начальным точкам (изгибы характеристики, см. рис. 116) и по наклону. К факторам, влияющим на положение изгибов (начало и конец плато), относятся энергия α -частиц (т. е. ионизация, которая может быть произведена на всем пути), длина наиболее коротких треков, ограничиваемых размерами камеры, величина эффекта положительных ионов (уменьшение амплитуды импульсов для траекторий, направленных к собирающему электроду), самопоглощение в пробе и наименьший коэффициент внутреннего усиления, если этот коэффициент зависит от направления траектории. Наиболее важная причина изменения наклона в 2π -счетчиках заключается в различии следующих факторов: 1) материала подложки (различие в обратном рассеянии), 2) самопоглощения и 3) внутреннего усиления для траекторий в разных частях камеры (стр. 511). Если требуется, чтобы эффективность оставалась постоянной, как в случае относительных измерений (стр. 499), то нужно следить за постоянством обратного рассеяния, самопоглощения и до некоторой степени поверхности пробы*. Если, кроме того, необходима абсолютная эффективность, то нужно прокалибровать счетчик по отношению к абсолютному счетчику (стр. 519). Даже при условиях, когда можно пренебречь самопоглощением, эффективность вдоль плато изменяется из-за наклона, вызываемого обратным рассеянием и изменением коэффициента внутреннего усиления. Если обратное рассеяние по смыслу одинаково (такая же проба и на одинаковой подложке), то пробы с различной степенью самопогло-

* Положение траекторий в камере зависит от положения источника. Если размеры пробы сравнимы с размерами счетчика, изменение поверхности начинает играть серьезную роль лишь в счетчиках с внутренним усилением (стр. 511 и сл.).

щения и различных размеров лучше всего сравнивать в области плато их характеристик, так как при этом сводится к минимуму процент несочитываемых импульсов. В действительности наилучшее сравнение заключается в экстраполяции каждого из плато для каждой навески к нулевому значению импульса. Хотя при этом вызываемое самопоглощением различие в эффективности счета сводится к минимуму, оно не может быть совершенно устранено (в толстой пробе), так как некоторая часть α -частиц полностью поглощается (рис. 76) и, следовательно, не участвует при экстраполяции.

Вопрос о счетных характеристиках (плато) рассматривается ниже (см. стр. 582).

Фон. При измерении скорости счета пробы необходимо вообще делить различие между импульсами, возникающими в самой камере, т. е. теми импульсами, которые сосчитываются при отсутствии пробы. Если принять меры * к тому, чтобы число импульсов, вызываемых пробой, и активность фона были совершенно независимы, активность пробы определится путем простого вычитания числа импульсов фона. При α -счете ** этот фон целиком связан с радиоактивностью внутри детектора. Этим α -счет заметно отличается от β -счета, где большая часть фона возникает из-за космических лучей, производящих ионизацию, не настолько сильно отличающуюся от ионизации, производимой β -частицами, чтобы можно было их легко различить дискриминацией по амплитуде импульсов.

Фон желательно поддерживать на уровне, меньшем чем статистические ошибки счета, так как в этом случае нет надобности в особенно точном измерении фона. Из-за ограничений, связанных с количеством имеющегося активного вещества или с удельной активностью, очень часто осуществить это невозможно. Тогда необходимо определить фон с точностью, зависящей от отношения счета пробы к счету фона. Если это отношение достаточно велико, обычно желательно свести статистическую неопределенность (или ошибку) в счете фона к величине незначительной сравнительно с ошибкой в счете пробы. Однако, если фон сравним со скоростью счета для пробы, этого трудно достигнуть, так как потребуются много времени для определения фона. При таких обстоятельствах для того и другого счет *** ведут с приблизительно одинаковой ошибкой [9, 13, 24—26].

Даже при самой тщательной очистке границей для уменьшения фона служит наличие природных загрязнений (вероятно, урана и тория, а также их производных) во всех металлах. Согласно Бирдену [27], наименьшее значение, которое было найдено, составляет 3—5 α -частиц, испускаемых в 1 час из поверхности в 100 см². Действительное число испускаемых α -частиц для какого-либо образца металла зависит от природы последнего и его истории. Так как обычные методы очистки и восстановления до металлического состояния лишь случайно могут привести к отделению металла от урана и тория и их продуктов, то миллионные доли этих элементов, содержащиеся в рудах, часто переходят в металл. Во многих изолирующих материалах содержится значительно меньшее количество природных загрязнений, чем в металлах; некоторые же металлы, такие, как свинец, являются особенно активными.

* Например, при измерении фона после удаления пробы, нужно обратить внимание на то, чтобы площадь, обычно закрытая пробой, не оставалась открытой, для чего можно использовать чистую пластинку.

** Фон камер деления рассматривается ниже (стр. 563).

*** Если проба без вычета фона дает 40 ± 5 имп/мин, а фон равен 20 ± 5 имп/мин, то активность пробы равна 20 ± 7 , так как неточность разности складывается из неточностей каждого из этих измерений [9, 13, 15, 16, 24—26].

При самых лучших условиях фон пропорционален внутренней поверхности детектора. Поэтому в счетчиках, где нужно иметь очень небольшой фон, поверхности должны быть очень небольшими. Пропорциональные счетчики и импульсные ионизационные камеры, сделанные насколько это возможно малыми (линейные размеры $\sim 2,5$ см), могут иметь фон от 0,02 до 0,03 имп/мин. Установлено также, что можно сделать сцинтилляционные α -счетчики с достаточно небольшими экранами из сернистого цинка, с фоном от 0,01 до 0,04 имп. [28—34].

Помимо поверхностных загрязнений, радиоактивные источники фона находятся в стенках камеры; поэтому распределение импульсов от выходящих α -частиц по амплитуде оказывается сплошным вплоть до нулевых значений. Даже в случае поверхностных загрязнений активность может быть распределена и по частям камеры с небольшой эффективностью счета (например, из-за небольшой напряженности электрического поля), что также способствует непрерывному распределению импульсов по амплитуде. В результате для фона часто нет горизонтального плато и количество импульсов все время увеличивается с увеличением усиления (или напряжения). Этот фактор может оказаться весьма существенным при выборе подходящей рабочей точки на плато (стр. 587) для проб с малым счетом.

Указанный выше небольшой фон может быть получен лишь при свежеработанных поверхностях детектора. Почти любая последующая работа приводит к увеличению фона. Если камера загрязнилась активностью от пробы, то очень трудно, а часто и невозможно очистить ее до первоначального значения фона. Бредли [35] установил, что можно значительно понизить фон, покрывая металлические поверхности внутри камеры серебряной краской * фирмы Дюпон. Вопрос об очистке от загрязнений для уменьшения фона рассматривается ниже (стр. 583).

Так как измерение α -источников производится без защитных покрытий, распыление и потери за счет отдачи ** могут загрязнять камеру. По этой причине фон α -счетчиков, употреблявшихся для измерения сильно активных проб, всегда увеличивается со временем. Счетчики, предназначенные для измерения малоактивных проб (т. е. с малым фоном), не нужно применять для измерения больших активностей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ α - АКТИВНОСТИ

Импульсные счетчики, предназначенные для определения общей α -активности, чувствительны к α -частицам в широком интервале энергий и поэтому эти счетчики сосчитывают все α -частицы, испускаемые из пробы, независимо от их происхождения. Хотя это обстоятельство до некоторой степени ограничивает их применение, ими все же широко пользовались при анализах, связанных с одним α -излучающим веществом или со смесями известного состава, например с такой изотопной смесью, как природный уран.

Для радиоактивного определения количества α -активного изотопа нужно выделить активность, соответствующим образом нанести ее на подложку (стр. 568) и определить абсолютную или относительную скорость распада, считая импульсы счетчика с известной или постоянной эффективностью счета.

* Серебряная краска № 4671 электрохимического отдела фирмы Дюпон де Немур и К° (см. также стр. 567 и 534).

** Если α -частица испускается в подложку, ядро отдачи может покинуть пластинку [1]. Если ядра отдачи α -активны или уносят с собой активные атомы, то они будут рассеивать активность.

Производить выделение обычно необходимо потому, что α -активное вещество часто смешано с некоторым количеством инертного вещества (находящегося в растворенном или твердом состоянии) и часто с другими α -активными веществами. Кроме того, в смеси могут находиться β -излучатели в таких больших количествах, что учет α -частиц становится невозможным даже в камерах с большой разрешающей способностью. Из обсуждения данного выше (стр. 501 и сл.) видно, что наличие даже небольшого количества твердого вещества может помешать α -счету. Так как счетчики, применяемые для общего α -счета, не дискриминируют различные α -излучатели, необходимо, кроме того, химически отделить исследуемый радиоактивный изотоп от других α -активных. Отделение от этих α -активностей и от избыточной β -активности часто может проводиться теми же операциями, которыми пользуются для отделения анализируемого изотопа от инертных твердых веществ. Подходящие химические методы рассматриваются в других главах этого тома. Если же химическое отделение от других активностей затруднено или невозможно, то для целей анализа можно использовать измерения энергий α -частиц, хотя и здесь также нужно отделять радиоактивные вещества от инертного твердого вещества.

В последующих разделах описываются счетчики наиболее важных типов, применявшиеся в работах Плутониевого проекта для α -счета с аналитической целью, причем отчасти затрагиваются вопросы, связанные с их последующим усовершенствованием. При рассмотрении применения любого из этих приборов наиболее интересными характеристиками являются: 1) надежность и точность; 2) активность, которую можно измерить; 3) просчеты, связанные с разрешающей способностью; 4) среднее значение фона; 5) допустимая β -активность; 6) геометрический коэффициент; 7) пределы физических размеров пластинок для пробы; 8) чувствительность к распределению пробы по поверхности и ее толщине; 9) удобство ухода за прибором и 10) чувствительность к микрофонному эффекту, т. е. к вибрациям и шумам. Эти характеристики рассматриваются для каждого прибора и сопоставлены ниже (стр. 530 и сл.).

В конструкции α -счетного прибора наиболее важной частью является сам детектор, т. е. импульсная ионизационная камера, пропорциональный счетчик или сцинтилляционный детектор. Однако качество прибора определяется также и тем, насколько усилитель соответствует выходному импульсу детектора. Наиболее важными показателями этих усилителей в отношении их влияния на работу счетчика являются частотная характеристика * и свойства в отношении перегрузки по амплитуде [36, 37] (стр. 584 и сл.), хотя очень большое значение могут иметь и другие характеристики. Частотная характеристика является обычно одним из наиболее важных факторов, определяющих просчеты, связанные с разрешающей способностью, и допустимую β -активность. В большинстве случаев для сведения к минимуму просчетов из-за разрешающей способности усилители юстировали эмпирически, чтобы не сказывались другие важные характеристики счетчика. Более подробное качественное описание дано на стр. 577 и сл. Полное описание ионизационных

* Частотная характеристика усилителя: усилитель устроен так, что коэффициент усиления синусоидных сигналов понижается при частотах, которые меньше и больше некоторых «отсекающих» частот (этот термин неудачный, так как уменьшение коэффициента усиления с частотой не внезапное). Между верхней и нижней отсекающими частотами усилитель вообще имеет более или менее постоянный коэффициент усиления. Частотная характеристика связана с шириной импульса. Так, острые узкие импульсы связаны с высокой «отсекающей» частотой (см. стр. 577).

камер, пропорциональных счетчиков и усилителей имеется в ряде хороших книг [38—43].

За исключением сцинтилляционных счетчиков и счетчиков с малым геометрическим коэффициентом, все счетчики предназначены для α -анализа внутреннего типа, т. е. пробы помещаются между электродами. Это, конечно, вызывает необходимость частичной разборки счетчика при каждой смене пробы. Если счетным газом является воздух, процесс разборки можно производить сравнительно просто. Однако если воздух не является счетным газом и в особенности если воздух не должен попадать в счетчик, приходится прибегать к более сложным устройствам, например к газовым затворам, откачке и т. п.

Плоско-параллельная воздушная α -камера. С самого начала работы в системе проекта этот счетчик был одним из самых употребительных среди стандартных приборов для общего α -счета. В результате разработки более усовершенствованных и свободных от помех приборов, он в значительной степени был вытеснен последними.

На рис. 79 приведено схематическое сечение одного из ранних видов плоско-параллельной воздушной α -камеры. Камера находится в одном блоке с первым каскадом усиления, который для уменьшения микрофонных помех подвешен на резиновых кольцах. Пластина с пробой помещается для счета (лицевой стороной вверх) на нижнем электроде. Таким образом, камера относится к типу камер с «50%-ной геометрией», так как половина α -частиц имеет начальное направление вверх в электрическое поле.

Конструкция претерпевала ряд видоизменений, но существенными чертами в ней оставались следующие: 1) наличие резиновой подвески и легких проводников для уменьшения микрофонного эффекта;

2) наличие собирающего электрода при потенциале, близком к нулю;

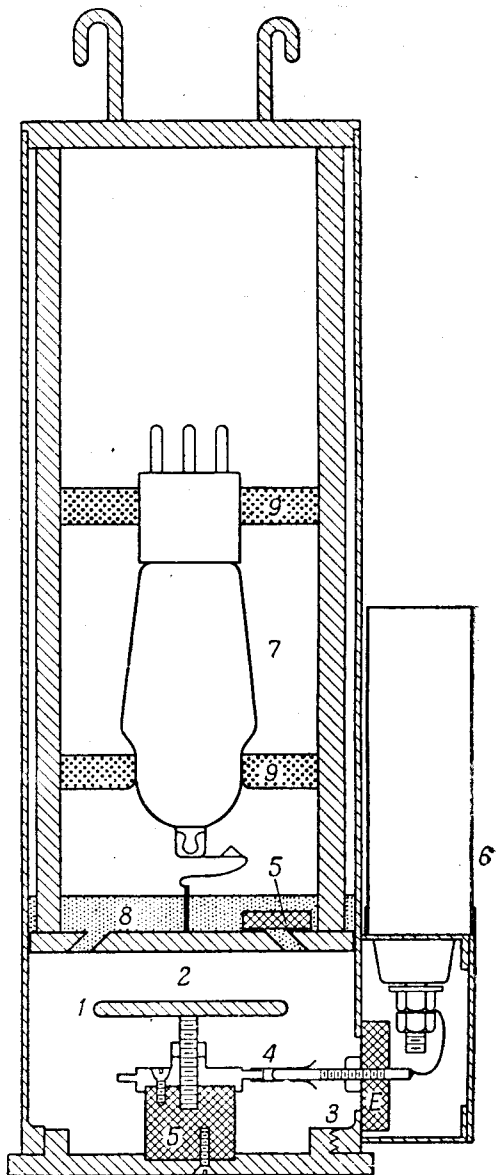


Рис. 79. Плоско-параллельная воздушная α -камера.

1 — положительный электрод высокого напряжения, который служит подставкой для пробы; 2 — собирающий электрод; 3 — винт нижней части для удобства снятия основания камеры; основание можно снять поворотом винта на $1/8$ часть влево и надеть псворотом на $1/8$ часть вправо; 4 — пружинный контакт высокого напряжения; 5 — изолятор; 6 — фильтрующий конденсатор; 7 — выносная лампа усилителя (тип 38); 8 — парафин для уменьшения микрофонного эффекта, связанного с вибрацией электродов; 9 — амортизатор из губчатой резины и подставка для лампы.

3) помещение пробы на электрод высокого напряжения; 4) отсутствие контакта между электродом высокого напряжения и источником высокого напряжения, пока оператор не установит электрод в камере; 5) наличие фильтрующего конденсатора рядом с электродом высокого напряжения для уменьшения электрических помех (включая шум 60 и 120 гц) и 6) расположение первого каскада усиления вблизи собирающего электрода во избежание передачи по кабелю небольших сигналов с большим импедансом.

Поскольку время собирания ионов в воздухе сравнительно велико, импульсы были по своему характеру широкими (стр. 577 и сл.); по этой причине применялись низкочастотные усилители *. В одной из моделей прибора [9, 44, 45] просчеты, связанные с разрешающей способностью, были около 0,8% для 1000 имп./мин **. Часто оказывалось удобным использовать α -камеру с соединенным с ней во время работы указывающим осциллоскопом. В результате небольшого опыта оператор легко мог обнаружить много видов легких или серьезных нарушений в работе установки, которые нельзя было заметить по результатам измерений, например большое разнообразие в амплитуде импульсов, связанное со слишком большой толщиной пробы, острые выступы или волоски на поверхности пробы, вызывающие случайные разряды высокого напряжения, отсчеты фона, распределенные во времени не по законам статистики, возрастание уровня шумов лампы предусилителя и т. д.

Преимущества прибора такого типа перед другими α -счетчиками заключались, во-первых, в простоте работы, так как не требовалось применения специальных газов и откачки, во-вторых, в том, что при тщательной работе можно было в течение длительного времени получать точные результаты в пределах 0,1% [46] и возникшие помехи можно было легко замечать на экране контрольного осциллоскопа, в-третьих, в том, что эту камеру легко было очищать после случайного загрязнения радиоактивными веществами, в-четвертых, в ее дешевизне, связанной с простотой устройства. Эта камера обладает серьезным недостатком, заключающимся в большой ширине импульсов, и поэтому просчеты, связанные с разрешающей способностью, при скорости счета свыше 10 000 имп./мин становятся сравнительно большими. Поскольку большие просчеты связаны с малой допустимой β -активностью (стр. 491 и 577), нельзя подвергать счету пробы с большой β -активностью. Кроме того, камера весьма чувствительна к шумам и колебаниям, так как частотная чувствительность усилителя лежит в звуковой области. Вследствие этого для удовлетворительной работы требуется монтаж на резине. Даже при такой подвеске излишние колебания или шумы являются причиной ложных импульсов из-за низкого отношения сигнала к шуму (стр. 581). По сравнению с пропорциональными и сцинтилляционными счетчиками эти камеры более чувствительны к ложным импульсам, связанным с внешними электрическими возмущениями.

Эти недостатки привели к замене воздушных счетчиков другими приборами для общего α -счета.

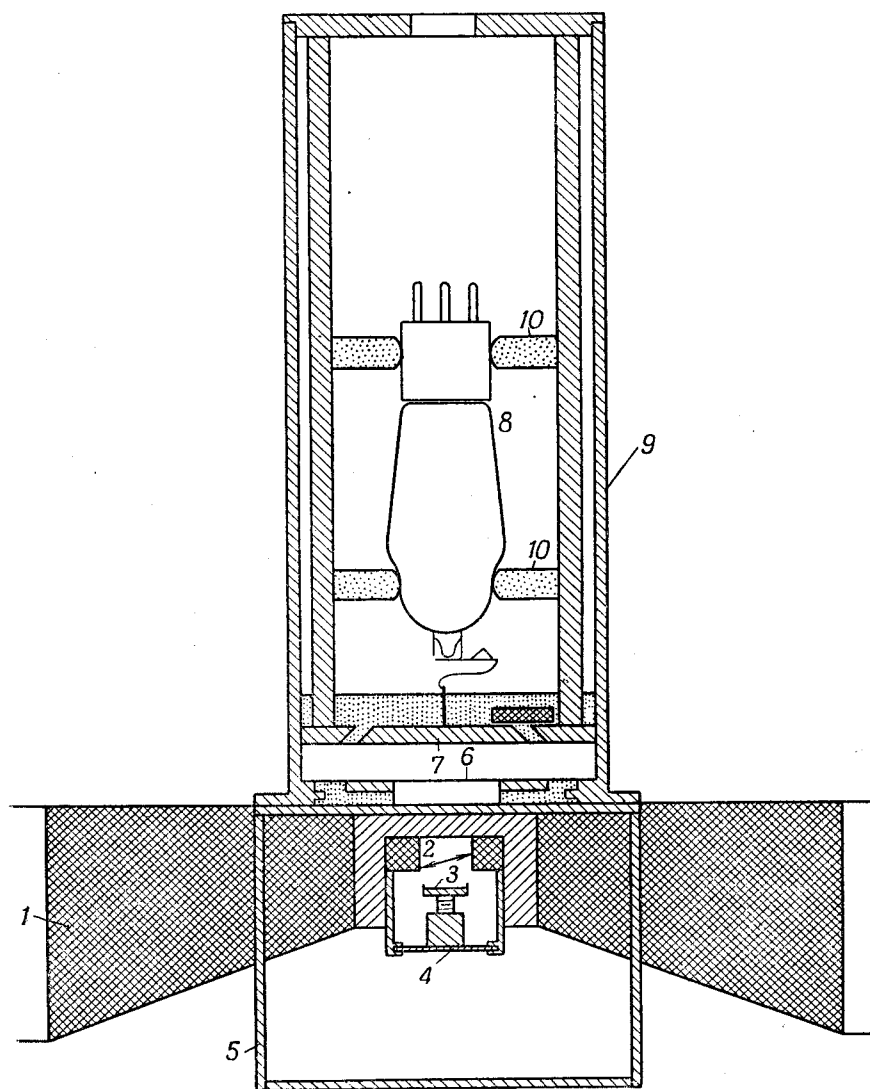
Магнитные α -счетчики. Одна попытка распространения применимости воздушного α -счетчика к пробам с большой β -активностью связана с использованием магнитного поля для отклонения β -частиц, прежде чем они попадут в камеру. Из уравнения (1) видно, что β -частицы можно сравни-

* Верхняя граница полосы пропускания 10 кгц (или немного выше).

** При измерении пробы с 2500 имп./мин просчеты на совпадениях составляли 20% или 50 имп./мин. Действительная скорость счета составляла тогда 2550 имп./мин. При точных работах величина этих поправок определялась для каждого счетчика в отдельности.

тельно легко отклонить в магнитном поле, которое слабо отклоняет α -частицы.

Для использования этого свойства пришлось устанавливать пробу вне камеры, так чтобы все частицы должны были пройти между



Р и с. 80. Магнитная α -камера.

1 — постоянный магнит (поле около 5000 гс); 2 — полюсные наконечники (зазор 15 мм); 3 — держатель пробы; 4 — салазки для удаления держателя; 5 — кожух, полностью охватывающий полюсные наконечники и держатель пробы; 6 — положительный электрод высокого напряжения (сетка из тонких проволок); 7 — собирающий электрод; 8 — лампа первого каскада усиления; 9 — экранировочный цилиндр; 10 — амортизатор из губчатой резины и крепление лампы. Для уменьшения микрофонного эффекта весь прибор помещен в футляр из звукопоглощающего материала и установлен на губчатой резине.

полюсами магнита участки пути, большие по сравнению с зазором между полюсами, что заметно ухудшает геометрию. Оказалось возможным найти компромиссное решение, при котором большинство β -частиц устраняется, а геометрический коэффициент для α -счета уменьшается лишь в 4—6 раз.

Магнитный α -счетчик [9, 47], основанный на этих принципах, был разработан в системе Плутониевого проекта. Он показал высокие качества в исследовательских работах в Чикагской и Клинтонской лабораториях, которые, в конце концов, привели к разработке ханфордского химического процесса выделения плутония. Присутствие больших количеств β -активных продуктов деления делало существенной возможностью считать плутониевые пробы при наличии β -распадов в количестве большем чем 10^8 в минуту, и магнитный α -счетчик был построен с учетом этой потребности. Схема камеры дана на рис. 80. Эта камера микрофонила даже больше, чем плоско-параллельная, ввиду отсутствия подвески на резиновой трубке и вследствие вибраций проволочного электрода высокого напряжения.

Чтобы эффективно устранить большую часть β -частиц, геометрический коэффициент следует значительно уменьшить (до значения 8—17%), что приводит к большой чувствительности скорости счета к методу подготовки пробы (стр. 520). Геометрический коэффициент заметно меняется вдоль поверхности пробы, будучи в центре на 12% больше, чем на краю. Нанесение проб связано с трудностями из-за небольшого диаметра применяемых пластинок (12 мм) и необходимости распределения каждой пробы совершенно одинаковым образом.

Для лучшего разрешения от β -активности использовался геометрический фактор 8%. В таких условиях α -излучающие пробы можно было измерять при более чем 10^9 β -распадов в минуту, в случае большой энергии β -частиц (1 Мэв) и при более чем $2 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 мин. в случае небольшой энергии β -частиц (например, β -частиц и электронов конверсии Np^{239}). Электроны небольшой энергии легче отклоняются в магнитном поле, чем электроны большой энергии, поэтому они легче устраняются из магнитного счетчика. Поскольку устройство электродов камеры и применяемая схема были, по существу, теми же, что и в воздушном α -счетчике, просчеты, связанные с разрешающей способностью, приблизительно составляли 0,8% при 1000 имп/мин.

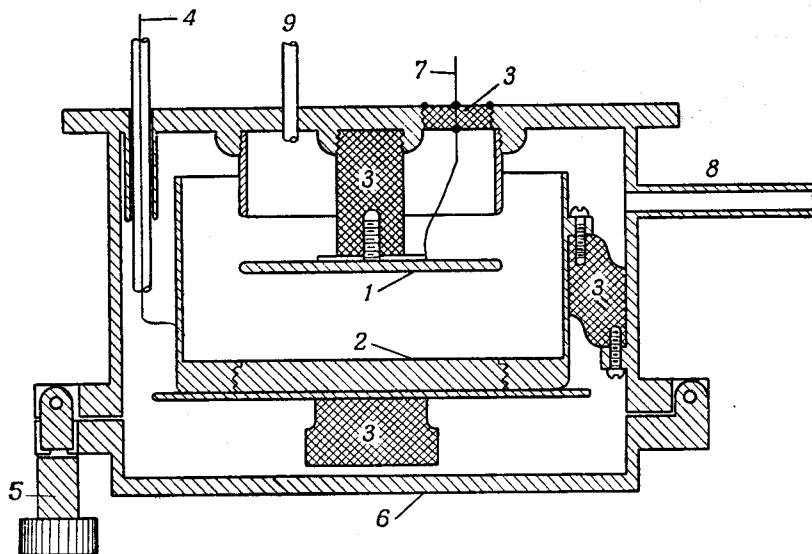
С разработкой более простых и более усовершенствованных приборов, к преимуществам которых, между прочим, относятся нечувствительность к шумам и к неоднородности пробы, магнитным α -счетчиком, по существу, перестали пользоваться (если не считать применения его для специальных экспериментов или для тех случаев, когда в пробе присутствуют большие количества β -частиц малой энергии). Этот счетчик был заменен газонаполненной электронно-импульсной камерой и пропорциональным α -счетчиком.

Газонаполненные электронно-импульсные α -камеры. В течение нескольких последних лет были разработаны и широко применялись газонаполненные α -счетчики на свободных электронах типа импульсной ионизационной камеры. Широко принятых стандартных конструкций пока еще нет, но устройство большинства применяемых систем имеет много общего.

Длительность импульса для камер, содержащих газы с малым сродством к электронам, может быть намного меньше, чем в случае воздуха (стр. 577). Это обуславливается тем, что импульс связан с собиранием электронов, а не ионов тяжелых атомов и молекулярных ионов. Ранее уже указывалось (стр. 491), что в камере, где возникают острые (т. е. узкие) импульсы, просчеты, связанные с разрешением, невелики, а допустимый уровень β -активности высок. Пробы, содержащие большую α -активность, можно легко измерять даже в присутствии большой β -активности. К газам, применявшимся в газонаполненных электронно-импульсных камерах, относятся азот, гелий, аргон, смеси аргона с углекислым

газом и водородом. Чтобы полностью использовать остроту импульсов в этих камерах, нужно пользоваться широкополосными усилителями с верхним пределом частотной чувствительности в общем от $1/2$ до 2 Мгц. Для обрезания низких частот применяется фильтрующий (дифференцирующий) контур, что увеличивает остроту импульсов.

Для устранения воздуха и замены его подходящим газом применяли два метода: можно откачать воздух и впустить нужный газ или можно вытеснить воздух непрерывным потоком газа, после того как проба помещена в камеру. Второй метод часто сочетается с системой газового затвора, что значительно понижает количество воздуха, вводимого вместе с пробой.



Р и с. 81. Электронно-импульсная камера.

1—собирающий электрод; 2—часть электрода высокого напряжения, которая служит подвижным держателем пробы; 3—изоляция; 4—провод высокого напряжения; 5—подвесной барашек, один из трех, который прижимает откидную крышку к резиновой прокладке; 6—откидная крышка; 7—провод для передачи сигнала; 8—к насосу и к выводу газа; 9—подача газа; после одной или нескольких промывок газ протекает через камеру.

Схематическое изображение одного из быстрых α -счетчиков приведено на рис. 81. Подобно плоско-параллельной воздушной α -камере электронно-импульсная камера обладает 50%-ной геометрией. Некоторое отличие в устройстве электродов этой камеры от воздушной α -камеры вытекает из применения «быстрого газа». Поскольку для собирания электронов требуются меньшие напряженности электрического поля, то расстояния между электродами можно увеличить без соответствующего увеличения напряжения для быстрого собирания. Увеличение межэлектродного расстояния позволяет пользоваться большими электродами без соответствующего увеличения емкости. В частности, в такой камере можно измерять пробы на подложках диаметром 63 мм. Увеличение ионизации, производимой α -частицей за счет удлинения траектории внутри камеры при увеличении межэлектродного расстояния (таким образом получаются большие импульсы) приводит также к увеличению отношения сигнала к шуму (стр. 581). Поскольку поле достаточно однородно, собирание зарядов одинаково во всех частях камеры, проходящих α -частицами. В результате этого распределение по амплитудам импульсов не зависит от

расположения источника на подставке 2 (рис. 81). При определенной установке усиления эффективность счета остается достаточно постоянной вдоль подставки 2.

Камера, показанная на рис. 81, обычно откачивается и наполняется соответствующим газом. Откачка требуется потому, что расположение линий потока делает затруднительным простое промывание системы. Хотя система обладает достаточной плотностью, чтобы работать при статическом наполнении, было установлено, что последнее нежелательно, так как при этом происходит заметное уменьшение амплитуды импульса со временем. Этот эффект связан с накоплением «отравляющих» газов через небольшие течи за счет газовыделения из стенок и деталей камеры и в результате выделения паров из изоляторов и прокладок. Непрерывный поток служит для поддержания низкой концентрации отравляющих газов.

Электроды очищаются почти так же легко, как в воздушной α -камере; поэтому фон можно довести до величины, меньшей чем 1 имп./мин., после того как камера была уже однажды загрязнена. Вследствие больших внутренних размеров камеры (см. стр. 508) первоначальный фон слишком велик для работ, требующих небольшого фона. Камера, не требующая откачки и промывок, показана на рис. 107 (см. стр. 565). Хотя камера этой конкретной конструкции слишком мала для α -счета, модель такой камеры большего размера с большим собирающим электродом без усложнений, связанных с ее применением на ядерном реакторе, служит для α -счета. Небольшой проточный объем обеспечивает быструю промывку без необходимости в откачке. Из-за соображений безопасности работы пластинка пробы находится при нулевом потенциале, что приводит к необходимости подачи на собирающий электрод высокого (положительного) потенциала. Чтобы изолировать сетку первой лампы от высокого напряжения, для передачи импульса от собирающего электрода к сетке применяется высоковольтный связывающий конденсатор с небольшой утечкой.

Газами, которыми большей частью пользуются в таких камерах, являются азот и смеси аргона с углекислым газом. Азот дешевле других газов, но он дает более слабые импульсы и требует больших напряжений. С любым из этих газов, применяя подходящие усилители и пересчетную схему, можно легко свести просчеты за счет разрешающей способности к 0,01% при 1000 имп/мин. Применяя смесь аргона с углекислым газом (5% CO_2), величину просчетов можно легко довести до значения, меньшего чем 0,005%. Таким небольшим просчетам будет соответствовать большая допустимая β -активность. Альфа-импульсы можно считать в присутствии β -активности, превышающей $2,5 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 мин. при большой энергии β -частиц (например, Au^{198}), хотя допустимое количество более мягких β -лучей (например, Pr^{239}) составляет лишь $5 \cdot 10^8$ распадов в 1 мин. Мягкие β -лучи из-за большей удельной ионизации при меньшей энергии электронов дают большие импульсы, чем жесткие β -лучи, и поэтому создают большие помехи.

Поскольку усилители работают в частотной области более высокой, чем область обычных звуковых частот и механических вибраций, эти быстрые газовые счетчики не реагируют на шумы и вибрации, при условии если последние не слишком велики. Оказалось, что применения резиновых подставок вообще не требуется. Однако подобно случаю с воздушными счетчиками отношение сигнала к шуму меньше, чем у пропорциональных счетчиков; следовательно, электрические возмущения могут легче вызывать ложные импульсы. Вследствие частотной характеристики усилителя быстрые счетчики, более чем воздушные, чувствительны к излучаемым электрическим возмущениям (например, от искрового разряда);

воздушные камеры более чувствительны к возмущениям, происходящим в 115-вольтовой линии переменного тока.

Оказалось, что этот тип счетчиков дает хорошо воспроизводимые результаты по эффективности счета, сохраняя постоянство скорости счета в пределах 0,01% в течение целого ряда лет [48].

Пропорциональные α -счетчики. Счетчики этого типа являются одними из наиболее важных α -счетных приборов. Как было указано выше (стр. 489), в них происходит увеличение заряда, первоначально образованного α -частицами, что приводит к возникновению импульсов значительно больших, чем те, которые получаются в импульсной ионизационной камере. Пропорциональный счетчик конструируется с внешним отрицательным электродом и центральным положительным электродом в виде нити. Типичная конструкция состоит из металлического цилиндра и нити вдоль оси цилиндра. Электроны, освободившиеся на пути частицы, ускоряются в направлении к центральному электроду. Вследствие большой напряженности электрического поля вблизи нити ускорение настолько велико, что столкновение этих электронов с молекулами газа приводит к освобождению других электронов. «Вторичные» электроны также ускоряются по направлению к центральному электроду, освобождая еще больше электронов. Этот процесс называют «лавиной». Следовательно, электрический заряд, достигающий электродов, может быть значительно большим, чем первоначальный заряд, образованный при прохождении ионизирующей частицы. Степень усиления при заданном напряжении характеризуется «коэффициентом усиления» A .

В пропорциональных счетчиках A вполне постоянен*. Это означает, что весь собранный заряд пропорционален первоначальному заряду, образованному под действием частицы большой энергии. Например, если α -частица приводит к образованию в 300 раз большего числа первичных ионов, чем β -частица, то собранный в пропорциональном счетчике заряд будет в случае α -частиц в 300 раз больше, чем в случае β -частицы**. Таким образом можно легко отличить α -импульсы от β -импульсов.

Поскольку образование импульсов связано с движением положительных ионов в очень сильном поле вблизи нити***, результирующие импульсы можно сделать очень узкими, как раз такими, как в газовых электронно-импульсных α -камерах. Вследствие остроты импульсов

* Постоянство A имеет место лишь в пропорциональных счетчиках с очень симметричной конструкцией, например в счетчике с нитью, имеющей однородный диаметр и натянутой вдоль оси истинного цилиндра. Поскольку большинство пропорциональных счетчиков, применяемых для α -счета, не имеет такой идеальной конструкции, значение A для каждого электрона, освобожденного α -частицей, несколько зависит от геометрического положения места его возникновения. Следовательно, эффективный коэффициент усиления для различных α -частиц изменяется в зависимости от положения траектории.

** Это положение уже недействительно у верхнего конца β -плато (см. стр. 585, а также [38—40, 42]), где коэффициент усиления для α -частиц значительно меньше, чем для β -частиц. Даже при более низких напряжениях, где этот эффект не имеет места, A может не оставаться постоянным во всем счетчике (см. предыдущую сноску), так что отношение 300 может не сохраняться для всех частиц. Однако поскольку изменение A мало по сравнению с большой разницей в первичной ионизации, производимой α -и β -частицами, нетрудно их дискриминировать по величине импульсов.

*** Несмотря на небольшую подвижность (скорость на единицу напряженности электрического поля) положительных ионов, скорость собирания заряда на электроде очень велика из-за быстрого уменьшения влияния положительных ионов (стр. 545, а также [40, 42, 103]; другие ссылки приведены в [103]). Имеются две причины такого быстрого уменьшения: 1) сильное электрическое поле вблизи нити приводит к удалению положительных ионов от нити с большой скоростью и 2) за исключением положительных ионов, находящихся на небольших расстояниях от нити, влияние этих ионов очень мало.

пропорциональный α -счетчик имеет небольшие потери счета на разрешение и допускает большие уровни β -активности, если он связан с высокочастотным усилителем.

Поскольку разряд в пропорциональном счетчике связан с быстрым ускорением электронов и подавлением фотонов, применение воздуха нежелательно; другие газы в этом отношении оказались более пригодными.

Частным случаем α -счетчика, построенного по принципу пропорциональных счетчиков, является счетчик, разработанный в системе Плутониевого проекта и названный «метановым пропорциональным счетчиком» (рис. 82) [49], потому что сначала воздух в нем был замещен медленно текущим метаном (99%-ной чистоты). Электроположительный газ метан обладает, помимо прочего, тем преимуществом, что пропорциональные

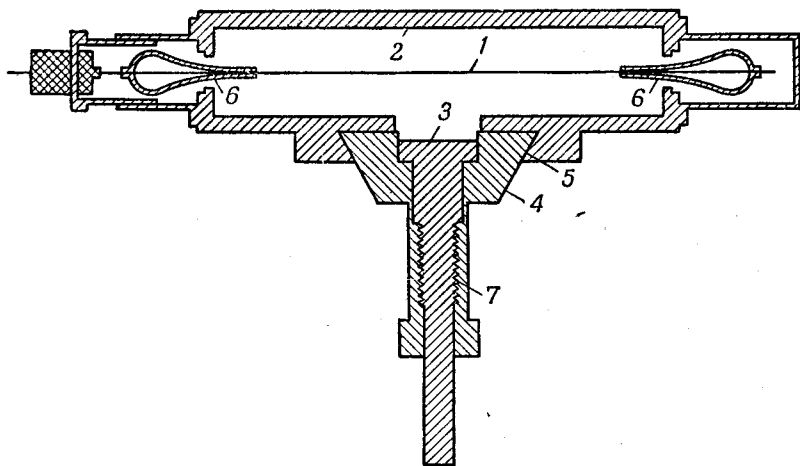


Рис. 82. Пропорциональный α -счетчик (счетчик Симпсона или метановый пропорциональный счетчик).

1 — положительный центральный электрод (нить диаметром 0,05 мм) высокого напряжения; 2 — скружающие стенки; заземленный отрицательный электрод; 3 — держатель пробы, хорошо подающийся юстировке; 4 — салазки, которые могут двигаться вперед и назад при смене пробы; 5 — поверхность скольжения; 6 — стекланный изолятор; 7 — винт для подъема пробы на один уровень с внешним электродом.

счетчики, наполненные при атмосферном давлении, работают при сравнительно невысоких напряжениях (около 2500 в). Пробы вводятся внутрь счетчика через газовый затвор, а поэтому в процессе замены проб в счетчик попадает мало воздуха. До достижения счетчиком стационарного состояния необходима в течение непродолжительного времени промывка, после чего в течение всего времени работы счетчика поддерживается постоянный поток газа. Перед началом счета держатель пробы сдвигается вверх, пока не достигнет уровня дна камеры; тогда камера обладает 50%-ной геометрией. В держателе этого прибора помещаются пробы на пластинках диаметром 25 мм. Были также построены камеры для больших проб.

Этот счетчик в силу особенностей его конструкции трудно очищать и перебирать после загрязнения. Особенно тщательно нужно избегать применения проб, с которых могут отделяться пылинки (стр. 571). Если нет таких загрязнений, рабочий фон может быть доведен до величины 2 имп/мин. Вследствие большой поверхности даже незагрязненная камера не может иметь небольшого фона.

Потери счета из-за разрешения отчасти зависят от контуров усилителя и пересчетной схемы, но они легко могут быть сведены к величине

меньшей, чем 0,01 % при 1000 имп/мин или 1 % при 100 000 имп/мин. Допустимый уровень β -активности превышает $2 \cdot 10^9$ имп/мин для жестких β -лучей, но лишь $5 \cdot 10^8$ распадов в 1 мин. для Nr^{239} (ср. стр. 508 и 510). Потери счета и допустимый уровень β -активности могут быть несколько улучшены применением контуров более высокой частоты.

Наиболее простой тип камеры может быть построен, если использовать конструкцию, изображенную на рис. 107, в которой собирающий электрод заменен петлей из проволоки (применяли проволоки диаметром от 0,026 до 0,1 мм). Эта модель камеры была снабжена также газовым затвором * и системой газовой промывки [50], подобной той, которая изображена на рис. 107. Потери счета на разрешение были примерно такими же, как и в камере, показанной на рис. 82, а вопрос очистки значительно упростился из-за полной доступности стенок. Кроме того, начальный фон (до загрязнения) вследствие небольших поверхностей тоже был очень небольшим. Метан является наиболее доступным из газов, которые могут быть использованы в счетчиках такого типа, однако можно применять и специальные смеси, позволяющие работать при более низких напряжениях, которые при немного больших затратах можно получить от торговых фирм, например, от акционерного общества Матесон компани (Ист Резерфорд, штат Нью-Джерси). Одна из таких смесей состоит из аргона с примесью 10—15 % метана.

Помимо достоинств — малой потери счета от совпадений и допустимостью большой β -активности — пропорциональный α -счетчик обладает и другими преимуществами, связанными с большим отношением сигнала к шуму (стр. 581). Импульс в ионизационной камере ограничен по величине зарядом, образованным на пути α -частицы, в то время как мультимпликация, происходящая в лавине метанового пропорционального счетчика, может увеличить первоначальный заряд в несколько сот раз. Таким образом, результирующий импульс по сравнению с уровнем шума в лампе первого каскада усилится значительно больше, чем в ионизационной камере; следовательно, можно регистрировать импульсы с меньшей начальной ионизацией. Поскольку α -импульсы могут быть в несколько сот раз большими по амплитуде, чем импульсы из ионизационной камеры, усилитель, связанный с пропорциональным счетчиком, может иметь коэффициент усиления значительно меньший, чем усилитель, подключенный к ионизационной камере. Таким образом, вибрация электродов пропорционального счетчика, связанная с шумами или другими микрофонными эффектами, не вызывает ложных импульсов, как это иногда имеет место в ионизационных камерах. Уменьшение микрофонного эффекта достигается также применением высокочастотного усилителя, сравнительно мало чувствительного к низким частотам, которые обычно появляются при шумах и вибрациях.

Пропорциональный α -счетчик имеет обычно наклонное плато по усилению и по напряжению (стр. 499 и 582), т. е. скорость счета зависит от общего усиления (газовое усиление, помноженное на усиление усилителя). Так, изменение A может вызвать изменение скорости счета, которое может достигнуть нескольких процентов.

Одним из недостатков пропорциональных α -счетчиков является трудность поддержания постоянства общего усиления. A является весьма критичной функцией чистоты газа и высокого напряжения, так что легкие изменения любого из этих факторов вызывают значительные изменения скорости счета. Кроме того, широко принятый способ откачки счетного газа в атмосферу приводит к колебаниям давления газа в счетчике в

* Модель РС фирмы «Нуклеар мезементс корпорейшн» (Индианополис).

связи с изменением атмосферного давления, следствием чего является небольшое изменение величины A . Однако если отсчеты производятся при сравнении с эталонами и точность не должна превышать 0,5—1%, эти смещения редко вызывают затруднения, за исключением случаев наличия неисправностей, например нестабильности высокого напряжения или натекания воздуха. Имеются доказательства, что при тщательной работе воспроизводимость в течение ряда лет может быть лучшей чем 0,1%, хотя при этом и не была достигнута надежность импульсной ионизационной камеры, заполненной смесью аргона и углекислого газа [50]. Однако при обычном использовании оказалось трудным достижение длительной стабильности при большой точности.

Наклон плато отчасти вызывается тем, что A вообще непостоянная величина (см. первую сноску на стр. 511). Даже тогда, когда число ионов, образованных каждой α -частицей, одинаково, вариация A с изменением положения траекторий α -частиц в камере вызывает неоднородность в распределении амплитуды импульсов [164], при которых импульсы могут отличаться по амплитуде в 8 раз. Это распределение вообще видоизменяется с положением пробы, поскольку при этом меняется положение траекторий α -частиц относительно нити и стенок. При фиксированной установке порога дискриминации импульсов, коэффициента усиления и напряжения на счетчике смещение в распределении импульсов по амплитуде может привести к изменению скорости счета.

Когда рабочая точка выбрана около изгиба характеристики*, смещение небольшого источника (почти точечного) в сторону от центрального положения вызывает уменьшение скорости счета, если только смещение достаточно велико, чтобы вызвать уменьшение A для части траекторий. Например [51], если небольшая проба перемещается параллельно нити вдоль подставки счетчика с длинной нитью (см., например, рис. 82), скорость счета остается почти постоянной при любом напряжении на плато; с другой стороны, при смещении пробы в перпендикулярном направлении на коротких расстояниях от нити скорость счета падает, и требуется большее напряжение, чтобы восстановить ее. Поскольку продольное смещение источника не изменяет положения траектории относительно стенок и нити, не происходит никакого изменения величины A ; поперечное смещение, наоборот, вызывает уменьшение A (при фиксированном напряжении) для части траекторий. Если в таком счетчике используются округлые пробы, эффективность счета остается постоянной лишь в пределах ограниченной поверхности, где распределение импульсов по амплитуде сильно не изменяется.

Аналогичное положение наблюдается в счетчике с петлевидным электродом, если не считать того, что скорость счета резко падает к границам счетчика [51, 52, 164], т. е. полезная поверхность счетчика становится относительно меньшей. Это изменение оказывается большим в направлении, перпендикулярном к петле, чем в направлении, параллельном ей. Этот эффект уменьшается при больших диаметрах нити (0,075—0,1 мм) при уменьшенных размерах петли и при расположении петли не слишком близко к пробе.

Перемещение точечного источника в направлении к стенкам пропорционального счетчика приводит к смещению распределения импульсов по амплитуде в направлении к меньшим амплитудам. Происходящее при

* При такой рабочей точке порог дискриминации устанавливается вблизи величины импульса, соответствующего наименьшему «нормальному» импульсу (см. сноску на стр. 496). Уменьшение A для некоторых траекторий приводит к тому, что импульсы на выходе меньше порога дискриминации, чем вызывается уменьшение скорости счета.

этом изменение характеристики соответствует смещению начала плато в сторону больших коэффициентов усиления или в сторону больших напряжений на счетчике, что соответствует изменению наклона в плато. Если поверхность пробы настолько велика, что распределение импульсов от разных частей заметно отличается друг от друга, начало и наклон эффективного или среднего плато для всей пробы зависят от поверхности, по которой распределена активность *.

Следовательно, при определенной установке напряжения эффективность счета для различных проб с большими поверхностями может значительно отличаться друг от друга. Эта трудность больше проявляется в небольших счетчиках, если поверхность пробы не мала по сравнению с размерами счетчика. При заданных размерах пробы в больших счетчиках вариации эффективности счета окажутся меньшими.

Распределение малых импульсов от «нормальных» α -частиц (см. сноску на стр. 496), входящих в области, где A невелико, приводит к тому, что с увеличением общего усиления увеличивается и скорость счета, т. е. это отражается на наклоне плато. Выше было указано, что это, конечно, не единственный фактор, так как α -частицы с небольшой начальной ионизацией (вызываемой обратным рассеянием или самопоглощением в пробе) растягивают распределение импульсов по амплитуде до нулевых значений. Импульсы от «нормальных» α -частиц попадают в счетную область ближе к началу плато, так как они значительно больше импульсов от α -частиц, потерявших большую часть своей энергии.

Если увеличить A , можно ввести в счетную область малые импульсы, а поэтому изменение эффективности счета в зависимости от распределения по поверхности пробы и от ее положения можно значительно уменьшить подачей более высокого напряжения на счетчик, хотя это будет соответствовать рабочей точке, расположенной далеко в области плато, определенного путем измерения с пробой, занимающей центральное положение. При этих условиях рабочая точка остается на плато даже при смещении пробы от центра. Однако выбор такой рабочей точки связан с другими недостатками (стр. 587).

Сцинтилляционные α -счетчики. Эти счетчики не применялись в системе Плутониевого проекта. Действительно, если не принимать во внимание самых ранних работ с визуальным наблюдением флюоресцирующих экранов [1], эти счетчики были разработаны в течение последних нескольких лет. В данном случае авторы не пытаются детально рассматривать сцинтилляционные счетчики; в литературе имеется ряд хороших общих описаний [53—57].

Схематически сцинтилляционные детекторы состоят из трех элементов: 1) сцинтиллятор, в котором возбуждение, вызванное заряженной частицей, превращается в свет; последний может выйти из сцинтиллятора и возбудить подходящий детектор света; 2) оптическая система, служащая для передачи света к детектору с максимальной эффективностью; 3) детектор света, в качестве которого вообще служит трубка фотоумножителя.

Подходящие сцинтилляторы были обнаружены: 1) среди неорганических кристаллов, включая NaI(Tl) ** и ZnS(Ag) , 2) среди органических кристаллов, таких, как чистый антрацен, стильбен и нафталин, 3) среди жидких растворов, содержащих растворенные органические вещества,

* Поскольку распределение активности по определенной поверхности вообще не воспроизводится от пробы к пробе и обычно очень неоднородно (стр. 568), то даже пробы с одинаковой номинальной поверхностью могут отличаться по своим плато.

** Активирован небольшим количеством иодида таллия.

подобные по молекулярной структуре органическим кристаллическим сцинтилляторам и 4) подобные им твердые растворы в пластмассах. Большинство веществ не является подходящими сцинтилляторами потому, что они не прозрачны для света, испускаемого их молекулами, возбужденными под действием частиц, или потому, что они переводят энергию возбуждения не в свет, а в другие формы энергии. Небольшое количество веществ, которые можно применять в качестве сцинтилляторов, отличается, однако, своей эффективностью превращения возбуждения в испускаемый свет *. Лишь сцинтилляторы первых двух типов имеют особое значение для α -счета.

Фотоумножитель ** представляет собой вакуумную трубку, содержащую чувствительный фотокатод, и многоэлектродную систему, которая в состоянии умножать слабые токи из фотокатода до больших токов на выходе. Фотокатод очень чувствителен к свету, причем для испускания отдельного электрона требуется лишь относительно небольшое число квантов. Чувствительность поверхности фотокатода меняется с изменением длины волны. Поэтому *эффективный коэффициент использования для определенного кристалла связан не только с количеством испускаемого света, но и с тем, соответствует ли длина волны высвечивания чувствительной области фотокатода.

Из различных видов фотоумножителей наиболее употребительными являются торцевые (RCA-5819), так как в этом случае легче всего достигается оптическая связь между кристаллом и фотокатодом.

Оптические системы состоят, в первую очередь, из «отражателей» и «светопроводов» ***. Поскольку свет, возбужденный в сцинтиллирующем кристалле, испускается во всех направлениях, свет, идущий в ненужных направлениях, желательно отразить или рассеять обратно в направлении к фотоумножителю. Если сцинтиллятор нельзя поместить непосредственно на фотоумножителе, то часто, чтобы уменьшить потери света, связанные с уменьшением телесного угла, применяют светопровод. В большинстве α -счетчиков, удобных для радиометрических работ, сцинтиллирующий экран монтируется непосредственно на трубке или очень близко от нее, а поэтому нет надобности в светопроводах.

Чтобы получить наилучшую дискриминацию по отношению к β - и γ -лучам, желательно применять кристаллы, в которых выход света на заданное количество энергии, поглощенной в кристалле, не зависит от природы возбуждающей частицы. К сожалению, это не имеет места в случае органических кристаллов, которые дают примерно в восемь раз больший выход света для электронов (на миллион электроновольт поглощенной энергии), чем для α -частиц [58]. Хотя NaJ(Tl) в этом отношении обладает прекрасной линейностью, его применение в стандартных приборах нежелательно из-за сильной гигроскопичности, вследствие чего кристаллы NaJ(Tl) быстро портятся за счет водяных паров из воздуха. По этой причине его следует применять в вакуумированном сосуде (или в сосуде, наполненном сухим газом), или же он должен быть полностью упакован. Первый метод обладает тем недостатком, что он связан с применением герметичных газовых затворов и устройством для смены проб.

* Например, из органических сцинтилляторов на один поглощенный электрон заданной энергии антрацен дает больше света, чем какой-либо другой кристалл.

** Изобретен впервые в СССР Л. Кубецким. — Прим. ред.

*** Если свет входит в преломляющую среду и попадает на поверхность под углом, меньшим некоторого критического угла, он не может выйти в воздух. При высоком показателе преломления этот угол довольно большой. Поэтому пучок света можно ввести в один конец цилиндра, и если не считать поглощения, то можно с большим коэффициентом использования передать его на другой конец.

Трудность второго метода заключается в том, что требуется герметическое уплотнение и очень тонкое окошко, через которое могли бы проходить α -частицы.

Вследствие малой длины пробега α -частиц по сравнению с пробегами большинства β -частиц наилучшая дискриминация может быть достигнута при толщине сцинтиллятора, равной пробегу α -частицы, т. е. при толщине меньшей чем 10 мг/см^2 .

Наиболее употребительным фосфором для α -счета [28—34, 59] является ZnS(Ag) (Паттерсон, тип D) главным образом вследствие большой эффективности превращения энергии α -частиц в свет [58] [примерно такая же эффективность, как у NaJ(Tl)]. Эффективность (на миллион электроновольт поглощенной энергии) для α -частиц такая же, как и для β -частиц. Активированный сернистый цинк можно получить лишь в виде порошка; последний обычно распределяют в виде тонкого слоя по поверхности экрана. Средняя толщина слоя должна быть ограничена, так как толстый слой ZnS(Ag) непрозрачен для его собственного света флюоресценции. Можно было ожидать, что наибольшие импульсы получаются при толщине, равной пробегу α -частиц, так как дальнейшее увеличение толщины может привести лишь к поглощению и рассеиванию света. В действительности было установлено, что оптимальная толщина (для α -частиц в 5 Мэв) находится в пределах $7\text{—}9 \text{ мг/см}^2$, что немного больше, чем длина пробега. Отсутствие точного согласия, вероятно, связано с тем, что средняя толщина не равноценна толщине однородного слоя. При больших и меньших толщинах величина импульсов уменьшается.

Монокристаллы как органические, так и NaJ(Tl) дают импульсы, достаточно однородные по величине, однако этого не происходит в случае ZnS(Ag) (если только исключить специальные методы его приготовления). Осаждение из органического летучего растворителя на поверхность фотокатода трубки RCA-5819 без применения связывающих веществ дает экран со сравнительно хорошей однородностью импульсов, но плохого качества в отношении прочности слоя (малая прочность закрепления и легкость стирания) [60]. Методика нанесения с применением летучих растворов связывающих веществ с тонким порошком (фосфора) также дает сравнительно хорошие экраны [61]. Для большинства описанных более простых методов (например, напыление сернистого цинка на шотландскую ленту или нанесение тонкого слоя, связанного небольшим количеством клея) распределение импульсов оказывается более широким, постепенно переходя в «хвост» с некоторым числом небольших импульсов. С такими экранами плато (по усилению или по напряжению) имеет некоторый уклон, величина которого зависит от качества экрана и до некоторой степени от качества трубки. Так, наклон может быть связан частично со свойствами детектора, так же как и со свойствами проб (обратное рассеяние и самопоглощение). При тщательном изготовлении экранов (даже простейшими методами) плато, достаточно горизонтально, чтобы можно было использовать для α -счета без нарушения чувствительности в связи с колебаниями в усилении (внешнем или внутреннем). Поскольку в любом случае геометрический коэффициент нужно откалибровать с известной пробой, стабильность рабочей точки может в значительной степени компенсировать непостоянство эффективности счета вдоль плато.

Счетчики с сернистым цинком могут быть использованы в системах с малым геометрическим коэффициентом, промежуточным и большим геометрическим коэффициентом (стр. 522). При двух последних системах чувствительность к размерам и положению пробы оказывается очень большой; следовательно, за этим нужно тщательно следить при необходимости получения воспроизводимой счетной геометрии (стр. 520).

Существенным и до сих пор нерешенным вопросом является вопрос о том, можно ли изготовить экраны со 100%-ным коэффициентом использования, т. е. создает ли каждая α -частица, попадающая на экран, импульс достаточной величины. Если «дырки» существуют, то даже при одинаковой геометрии различные экраны дадут различные скорости счета. Однако такие различия могут быть учтены путем сравнения счетчиков. Наилучшие практически достижимые геометрические коэффициенты сравнимы с коэффициентами, которых можно достигнуть у торцевых счетчиков Гейгера—Мюллера, т. е. 30—40%-ные.

Достижимая острота импульсов, в первую очередь, определяется временем высвечивания сцинтиллятора *. Для $\text{ZnS}(\text{Ag})$ время высвечивания состоит из ряда периодов, наложенных друг на друга, из которых самые короткие составляют 10 микросек. Чтобы сохранить амплитуду импульса, его ширина должна в несколько раз превзойти эту величину. Наоборот, некоторое уменьшение ширины импульсов может быть достигнуто за счет уменьшения их амплитуды и, следовательно, ухудшения плато. Значения разрешающего времени, которые можно при этом получить, вполне пригодны для больших скоростей счета. Если ZnS возбуждается α -частицами, длинные периоды дают высвечивание в течение значительного времени, но они оказывают небольшое влияние на скорость счета, так как в результате этих длинных периодов происходит вырывание из фотокатода одного или двух электронов в пределах ширины одного импульса, амплитуда которых не больше обычных шумовых импульсов фотоумножителя.

Природный фон α -счетчиков из сернистого цинка крайне небольшой вследствие небольших внутренних поверхностей и небольшой природной удельной активности. Это обстоятельство и побудило главным образом разработать ряд приборов, которые были в дальнейшем созданы [28—34]. В литературе сообщалось о фоне 0,2 имп/час, хотя, повидимому, наиболее распространенным результатом является фон 2—3 имп/час.

Чтобы предотвратить нежелательные явления как в сцинтилляторе, так и в фотоумножителе, счетчики из сернистого цинка, как правило, помещаются в светонепроницаемые футляры. Если фотоумножитель, находящийся под напряжением, подвергать даже обычному комнатному освещению, он может испортиться или, по крайней мере, серьезно изменить свою чувствительность **. Последняя опасность выражается в заметном изменении усиления фотоумножителя и в большом увеличении уровня шумов. Экспозиция фотоумножителя на свету при отсутствии напряжения приводит лишь к увеличению числа шумовых импульсов, что не может служить помехой при α -счете, так как α -импульсы имеют значительно большую амплитуду. Экспозиция ZnS при комнатном освещении возбуждает его и вызывает продолжительные эффекты, длящиеся в течение нескольких минут, что связано с длинными периодами фосфоресценции, на которую уже было указано выше. Хотя интенсивность этого излучения в пересчете на единицу времени невелика по сравнению с мгновенной (относительной) флюоресценцией, общее возбуждение, связанное с экс-

* При возбуждении сцинтилляторов убыль возбуждения в наиболее простых случаях следует экспоненциальному закону, который обычно описывается постоянной времени, т. е. временем, необходимым, чтобы произошла убыль возбуждения на 63% ($1 - \frac{1}{e}$). Это, конечно, означает, что 63% всего доступного света передается на фотоумножитель.

** «Перегорит» фотоумножитель или нет — зависит от внешнего сопротивления в цепи высокого напряжения, т. е. достаточно ли оно велико, чтобы соответствующим образом ограничить ток на выходе.

позицией на свету, столь велико, что даже относительно небольшой его остаток приводит иногда к возникновению ложных импульсов.

Чтобы предотвратить такие явления, для замены проб применяли один из следующих приемов.

1. Действие света после сборки совершенно исключали, применяя световой затвор, в принципе не намного отличающийся от газовых затворов в проточных газовых камерах.

2. Прежде чем открыть светонепроницаемый футляр, прерывали подачу напряжения к фотоумножителю (иногда при помощи автоматического выключателя).

3. Фотоумножитель и сцинтиллятор как целое закрывали от света, причем сцинтиллирующий экран покрывали тонким окошком. При этих обстоятельствах остающаяся часть футляра не нужно было делать светонепроницаемой. Наиболее тонким и легкодоступным * материалом для изготовления окошка является алюминиевая фольга (от 0,15 до 0,2 мг/см²), которую из-за отверстий нужно накладывать в несколько слоев (по крайней мере в два), что обеспечит непроницаемость по отношению к свету. Применяли также листы пластмасс (таких, как нейлон), металлизированные путем напыления алюминия.

Третий способ обладает еще тем преимуществом, что делает сцинтиллятор нечувствительным к отражающей способности пробы. Достаточное количество света, испускаемое в обратном направлении, может быть отражено и рассеяно обратно через экран из сернистого цинка, а поэтому употребление в качестве подложки для пробы находящейся под экраном не темной, а блестящей пластинки приводит к существенному различию в значениях амплитуды импульса [59]. Однако толщина окошка наиболее простого типа (2 слоя алюминиевой фольги) составляет почти 10% α -пробега, таким образом, энергия α -частиц несколько уменьшается. В случае обычно используемых больших геометрических коэффициентов α -частицы, входящие под малыми углами к поверхности, теряют значительную энергию, что приводит к увеличению числа небольших импульсов. Эффект уменьшения энергии до некоторой степени компенсируется отражением света (алюминиевой фольгой) в направлении к фотоумножителю [59, 62].

Хотя систематических исследований относительно допустимого уровня β -активности, который не нарушал бы серьезно эффективности α -счета, не проводилось, все же можно произвести оценку относительной эффективности счетчиков с сернистым цинком по сравнению с пропорциональными счетчиками и импульсными ионизационными камерами. Такие оценки показывают, что счетчики из ZnS в этом отношении обладают худшими свойствами по следующим причинам: 1) для достижения большого коэффициента использования и нечувствительности к приготовлению проб при широких α -импульсах необходимо производить счет в далекой части плато; таким образом увеличивается возможность наложения импульсов; 2) природная ширина импульсов (ширина, достигаемая без уменьшения амплитуды импульса) больше, чем у других счетчиков. Поэтому, поскольку отношение поглощаемой энергии у β -частиц и α -частиц примерно одно и то же во всех детекторах, избыточное наложение импульсов будет иметь место при меньших β -активностях.

Счетчики с малым геометрическим коэффициентом. За исключением сцинтилляционных детекторов, α -счетчики, описанные в предыдущих

* Был проведен ряд работ по изготовлению более тонких слоев напыленного металлического алюминия [62]. Такое напыление нельзя успешно осуществить непосредственно на экран, покрытый порошкообразным сернистым цинком; сначала экран должен быть как следует укреплен и превращен в гладкую поверхность.

разделах, являются 2π -счетчиками, т. е. приборами с охватываемым телесным углом, равным 2π [эти приборы называют также счетчиками с 50%-ной геометрией (стр. 496)]. Они обладают тем преимуществом, что их геометрия относительно независима от размеров пробы и распределения активности по пробе. Однако такие приборы обладают двумя недостатками: 1) их геометрию нельзя изменить, чтобы измерять очень активные пробы*, и 2) обратное рассеяние и самопоглощение затрудняют абсолютный счет, так как эффективность счета зависит от выбора рабочей точки на плато (стр. 495). Несмотря на то, что поправки на относительную потерю счета**, связанную с разрешением, могут быть сведены к небольшим величинам, все же возникают задачи, при которых скорость распада в пробе слишком велика для точного счета. Например, пробы, испускающие больше чем несколько миллионов частиц в 1 мин., неудобно

измерять ни в электронно-импульсной ионизационной камере, ни в пропорциональных счетчиках.

Обе эти задачи можно разрешить, применяя счетчик с небольшим геометрическим коэффициентом, при котором проба помещается на некотором расстоянии от детектора и α -частицы попадают на детектор через апертуру. Меняя расстояние и поверхность апертуры, геометрический коэффициент можно свести к любой заданной величине, а поэтому скорость счета может быть понижена до уровня, связанного с небольшими просчетами, а α -частицы, рассеянные обратно и потерпевшие самопоглощение, испускаются в направлениях, не охватываемых апертурой уставки (стр. 496 и сл.).

Поскольку геометрия счетчика не зависит от его размеров (в отличие от 2π -счетчиков), то для абсолютного счета с прибором, имеющим небольшой геометрический коэффициент, необходимо либо калибровать его по пробам известной активности, либо вычислять геометрический коэффициент по измеренным размерам. Дополнительной трудностью в счетчиках с малым геометрическим коэффициентом в отличие от 2π -счетчиков является то, что геометрия прибора не является независимой от распределения вещества пробы по подложке. Для обеих задач нужны формулы, устанавливающие связь между геометрическим коэффициентом и размерами пробы, апертурой и расстоянием от пробы до апертуры.

Геометрические формулы. Подробный обзор и обсуждение геометрических формул дан в литературе (см. [63]). Здесь приведены лишь некоторые наиболее полезные результаты. Круглая форма отверстия (апертуры) является общеупотребительной отчасти потому, что такое отверстие легче прецизионно изготовить, а отчасти из-за упрощения подсчета геометрического коэффициента.

Некоторые из наиболее полезных формул:

* Пробы, для которых скорость счета настолько велика, что приводит к большим просчетам из-за разрешения (и, следовательно, к уменьшению точности).

** Поправки на определенную скорость счета, например просчеты на 100 000 имп/мин.

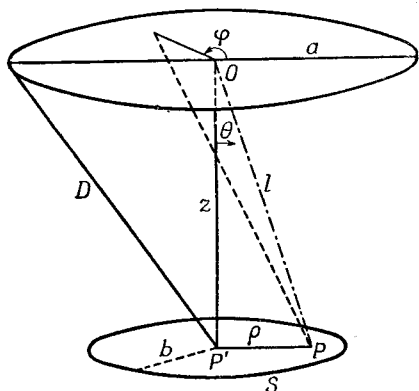


Рис. 83. Источник и апертура в системах с малым геометрическим коэффициентом.

a — радиус апертуры; b — радиус круга, по которому распределен источник S ; $PP' = r$;
 $OP' = z$; $OP = l = \sqrt{z^2 + r^2}$; $D = \sqrt{z^2 + a^2}$.

1. Геометрический коэффициент для точечного источника на оси круглой апертуры (рис. 83):

$$G_{P'} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{\sqrt{z^2 + a^2}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{D} \right) = \frac{1}{2} \left[\frac{a^2}{D(D+z)} \right]. \quad (5)$$

2. Геометрический коэффициент для точечного источника, лежащего не на оси, можно представить в виде бесконечного ряда, если ρ меньше, чем D :

$$G_P = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{D} \right) - \frac{3}{8} \rho^2 \frac{a^2 z}{D^5} + \frac{15}{32} \rho^4 \frac{a^2 z}{D^9} \left(z - \frac{3}{4} a^2 \right) - \frac{35}{64} \rho^6 \frac{a^2 z}{D^{13}} \left(z^4 - \frac{5}{2} z^2 a^2 + \frac{5}{8} a^4 \right) + \dots \quad (6)$$

Можно также представить этот коэффициент в виде бесконечных рядов другой формы [63]; это практически удобно для тех случаев, когда проба распределена по поверхности, расположенной параллельно апертуре, так как при этом каждая величина, за исключением степеней ρ , постоянна.

3. Полезным приближением для случая, когда ρ значительно меньше, чем D , является формула

$$G_P = G_{P'} \left\{ 1 - \frac{3}{4} \rho^2 \left[\frac{z(z+D)}{D^4} \right] \right\}. \quad (7)$$

Это соотношение дает возможность быстро оценивать ошибку, получающуюся при использовании формулы (5) для источника, слегка смещенного от оси.

Если к тому же a значительно меньше чем z , тогда приближенно

$$G_P = G_{P'} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\rho^2}{z^2} \right). \quad (8)$$

4. Если источник достаточно близок к апертуре и к оси, так что l значительно меньше чем a , то приближенно

$$G_P = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{z}{a} \right). \quad (9)$$

5. При условиях, когда G не отличается очень много от $G_{P'}$, можно дать простое соотношение для процента изменения геометрического коэффициента в зависимости от небольшого вертикального смещения пробы:

$$\frac{dG_P}{G_P} \simeq \frac{dG_{P'}}{G_{P'}} = - \frac{z(D+z)}{D^2} \frac{dz}{z}. \quad (10)$$

Уравнение (10) можно использовать для внесения поправки в геометрический коэффициент, когда применяемая проба имеет заметную толщину.

6. Если a и ρ достаточно малы по сравнению с z , G_P описывается очень простым выражением, которое, по существу, равно $G_{P'}$. Из уравнения (5) получается

$$G_P = \frac{1}{4} \frac{a^2}{z^2}. \quad (11)$$

7. Если проба слишком велика, чтобы ее можно было рассматривать как точечный источник (т. е. если имеется большая вариация G_P по поверхности пробы), то геометрический коэффициент нужно усреднять, пользуясь уравнением (6) или эквивалентными приближениями для численного интегрирования, используя относительную интенсивность по

образцу в качестве весового множителя. Если проба равномерно распределена по круглой поверхности, параллельной к поверхности круглой апертуры и коаксиальной с ней, геометрический коэффициент G_S может быть вычислен заменой в уравнении (6) ρ^{2n} на $b^{2n}/(n+1)$. Точно так же приближенное уравнение (7) можно использовать для G_S , заменяя $\frac{3}{4}\rho^2$ на $\frac{3}{8}b^2$. Уравнения (9) и (10) применимы непосредственно для вычисления G_S .

Из уравнений (8) и (9) видно, что геометрический коэффициент меняется очень мало при смещении пробы перпендикулярно к оси, если только проба расположена очень близко или очень далеко от апертуры. Максимальная чувствительность к смещению соответствует z равному $0,84 a$, т. е. при геометрическом коэффициенте около 18%. Влияние небольшого вертикального смещения пробы dz оказывается большим на близких расстояниях от отверстия и уменьшается с увеличением z [уравнение (10)]. Можно также отметить, что геометрический коэффициент является функцией лишь отношений размеров, и поэтому увеличение всех линейных размеров в одинаковое число раз не изменяет геометрического коэффициента.

В табл. 104 приведены некоторые значения геометрического коэффициента [63], а также влияние относительного смещения пробы (ρ/a) при различных значениях z/a .

Таблица 104

Вычисленные геометрические коэффициенты для точечного источника

z/a	Геометрический коэффициент на оси (G_P)	$1/G_P$	G_P/G_P для указанных значений ρ/z				
			0,1	0,25	0,5	1,0	2
30	0,0002775	3603,0	1,0000	1,0000	0,9996	0,9983	0,9934
20	0,0006238	1603,0	1,0000	0,9998	0,9991	0,9963	0,9853
15	0,001107	903,0	0,9999	0,9996	0,9983	0,9934	0,9741
10	0,002481	403,0	0,9999	0,9991	0,9963	0,9854	0,9438
7,5	0,004386	228,0	0,9997	0,9984	0,9936	0,9747	0,9047
5	0,009710	102,99	0,9994	0,9965	0,9861	0,9464	0,8105
3	0,02566	38,97	0,9986	0,9915	0,9662	0,8745	
2	0,05279	18,94	0,9975	0,9843	0,9390	0,7831	
1	0,14644	6,828	0,9955	0,9723	0,8895	0,607	
0,5	0,2764	3,618	0,9961	0,9733	0,8930		
0,1	0,4502	2,221	0,9992	0,9935	0,9738		
0	0,5000	2,000	1,0000	1,0000	1,0000		

Замечания о применении счетчиков с малым геометрическим коэффициентом. Из предыдущего видно, что геометрический коэффициент любого точечного источника можно вычислить особенно просто, если проба находится на оси апертуры. Однако часто имеют место случаи, когда источник недостаточно мал, чтобы можно было даже приближенно считать его точечным. При этом применяется такая методика подготовки проб, что получаются пробы диаметром по крайней мере 5—10 мм (а часто и больше) и большинство методов подготовки проб приводит к неоднородному распределению. Заметное изменение геометрического коэффициента в пределах пробы с неизвестным распределением должно значительно уменьшить применимость

счетчика с малым геометрическим коэффициентом. Можно воспользоваться одной из следующих рекомендаций:

1. Чтобы получались пробы определенного диаметра с однородным распределением подготовка проб должна быть тщательно стандартизована. Если диаметры этих проб сравнимы с размером апертуры и если отношение z/a не очень сильно отличается от единицы, геометрический коэффициент в пределах пробы меняется весьма заметно. Однако воспроизводимая подготовка проб приводит к определенному усредненному геометрическому коэффициенту. По возможности следует избегать этого метода, так как обычно трудно подготовить однородные пробы, а любая случайная неоднородность приводит к ошибкам.

2. При размерах пробы, сравнимых с диаметром апертуры, можно избежать изменений геометрического коэффициента в пределах пробы, если отношение z/a либо очень велико, либо очень мало.

3. Даже при отношении z/a порядка единицы геометрический коэффициент не должен значительно изменяться в пределах пробы, если диаметр отверстия значительно больше диаметра пробы, т. е. если отношение ρ/a мало.

Все три метода применялись на практике. Первый — в магнитном счетчике (стр. 506), второй — в счетчиках с малым геометрическим коэффициентом и внешних счетчиках с очень большим геометрическим коэффициентом (таких, как сцинтилляционные детекторы), а третий — в счетчиках с промежуточной геометрией.

Пробеги α -частиц в газах ограничены, причем наиболее короткие пробеги, представляющие общий интерес, бывают порядка 3 см в воздухе. Если пространство между пробой и апертурой заполнено газом, расстояние z должно быть достаточно малым, чтобы поглощение вдоль самой длинной траектории α -частицы, например вдоль D на рис. 83, плюс поглощение в окошке (помещенном между отверстием и считающим детектором) оставалось в пределах, меньших чем пробег α -частицы. Для возбуждения детектора необходим некоторый остаточный пробег (порядка 5—10% от общего пробега). Заполнение пространства между пробой и апертурой воздухом при атмосферном давлении налагает серьезные ограничения на размеры счетчика. Для того чтобы обойти эту трудность, применяли несколько методов.

1. Пространство между пробой и апертурой можно эвакуировать. Если применяется газовый детектор (импульсная ионизационная камера или пропорциональный счетчик), то, для того чтобы закрыть газ в камере, необходимо окошко. Окошко в камере из-за ограниченности пробега α -частиц должно быть очень тонким (большой частью не более чем 1—1,5 мг/см²). Вследствие простоты конструкции и эксплуатации используемые детекторы обычно работают при атмосферном давлении. Тонкие фольги могут выдержать полное атмосферное давление лишь в том случае, если они сделаны из очень прочных материалов (стр. 526), и поэтому отверстия для окошек выполняются круглыми (диаметром порядка 1—2 см).

2. Вместо воздуха между пробой и коллимирующим отверстием можно вводить газ небольшой плотности. Для этой цели гелий является наилучшим газом, поскольку он имеет относительную тормозную способность (по отношению к воздуху), равную 0,175 [64]; α -частица с пробегом в воздухе 3 см имеет пробег в гелии 17 см.

Часто бывает желательно отделить область коллимирования источника от области газового детектора тонким окошком. Если в детекторе рабочим газом служит не гелий, такое отделение необходимо. Даже в том случае, когда в детекторе применяется тот же газ, что и в коллиматоре

источника, все же желательно создать на коллимирующем отверстии электрическую границу, чтобы избежать проникновения электрического поля детектора в область коллимации источника. Такое проникновение может легко привести к собиранию ионов от α -частиц, которые не смогли пройти через коллимирующее отверстие. В качестве электрической границы может служить сетка, но ее проницаемость трудно подсчитать и поэтому ей предпочитают тонкую проводящую фольгу. Поскольку окошечко не должно выдерживать полного атмосферного давления, оно может быть сделано очень тонким; в качестве материалов служат тонкая алюминиевая фольга ($0,1-0,2 \text{ мг/см}^2$), прокатанные пленки хлоркаучука или нейлона (приблизительно $0,5 \text{ мг/см}^2$) и очень тонкие (меньше чем $0,2 \text{ мг/см}^2$) пленки пластмассы, изготовленные путем испарения растворов на поверхности воды. Окошечки из пластмассы можно сделать проводящими путем напыления металлической пленки (обычно алюминиевой или серебряной) или путем окрашивания (или набрызгивания) графитовой суспензией. Если в детекторе и коллиматоре источника используется один и тот же газ, можно избежать применения окошка, имея в виду, что дискриминацией импульсов исключаются [65—67] импульсы небольшой амплитуды, а импульсы, полученные за счет ионов, собранных из области коллимации источника, вообще значительно меньше импульсов с полным использованием пробега.

3. Эвакуацию воздуха из коллимирующей части прибора можно осуществить без окошечек, применяя сцинтилляционные детекторы, которые, конечно, могут работать в вакууме; нужно лишь принять меры защиты от действия света. Максимальная величина апертуры ограничивается размерами выпускаемых в продажу фотоумножителей.

Для применения счетчиков с малым геометрическим коэффициентом в качестве абсолютных α -счетчиков необходимо вычислить геометрический коэффициент по измеренным размерам системы. При этих вычислениях исходят из предположения, что сосчитываются лишь α -частицы, испускаемые в направлении коллимирующего отверстия (т. е. для оценки геометрического коэффициента требуется лишь вычисление телесного угла). Это предположение может оказаться совершенно неточным, если α -частицы, не имеющие первоначального направления на апертуру, попадают через отверстие в детектор в результате рассеяния от окружающих деталей [165]. Двумя главными рассеивающими предметами являются пластинка, в которой сделано коллимирующее отверстие, и конструкция, жестко фиксирующая расстояние между пробой и апертурой.

Если коллиматор представляет собой диск с цилиндрическим отверстием, в качестве определяющей апертуры будет служить верхняя часть отверстия (если диаметр пробы меньше, чем диаметр отверстия). Однако часть пучка при этом попадает на стенки цилиндрического отверстия и в результате многократного рассеяния проходит через апертуру. На стр. 497 указывалось, что эффективность рассеяния под малыми углами очень велика. Этот эффект можно снизить, если уменьшить высоту цилиндра, т. е. уменьшить насколько это возможно толщину диска. Диск должен оставаться достаточно толстым, чтобы превосходить пробег α -частицы, т. е. таким, чтобы ни одна α -частица не могла пройти через сплошную часть диска. Для такого материала, как сталь, эта толщина должна быть, по крайней мере, около $0,025 \text{ мм}$. Поскольку такой тонкий диск трудно достаточно точно изготовить и с ним неудобно обращаться, чаще принято делать коллиматор с цилиндрической частью толщиной $0,025 \text{ мм}$ и поддерживающей конструкцией, устроенной так, чтобы в детектор могли попадать лишь α -частицы, рассеянные под большими углами. Эффект обратного рассеяния под большими углами очень мал.

Если коллиматор не имеет такой тонкой цилиндрической части, а сделан в виде конической прорези с тонким ребром (см., например, рис. 84), возникают следующие трудности: 1) геометрический коэффициент нельзя вычислить по размерам системы, так как некоторые α -частицы могут пройти через ребро и попасть в детектор, и 2) вместо того, чтобы все импульсы имели, по существу, одинаковую амплитуду за счет частиц, потерявших часть своей энергии при прохождении через ребро, появится непрерывное распределение импульсов небольшой амплитуды. Это, конечно, скажется отрицательным образом на характере плато.

Многочисленное рассеяние от других конструктивных деталей сводится к минимуму 1) путем применения материалов с небольшим атомным

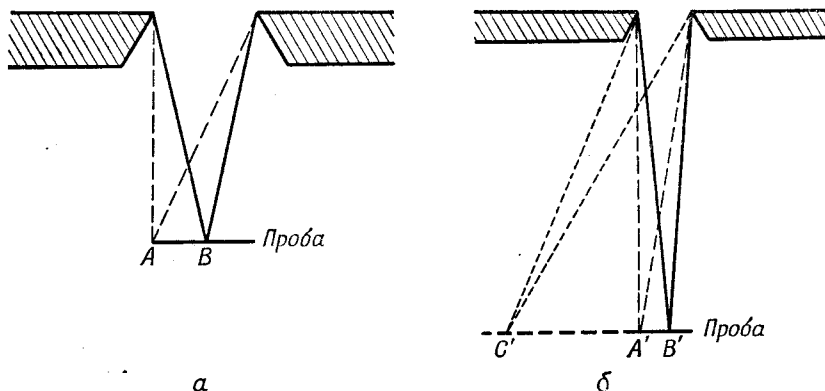


Рис. 84. Влияние размеров на изменение геометрического коэффициента при смещении пробы.

а — заметное изменение геометрического коэффициента при изменении положения источника на подложке в счетчике с промежуточным геометрическим коэффициентом; *б* — относительно небольшие изменения геометрического коэффициента при изменении положения источника на подложке в счетчике с малым геометрическим коэффициентом, если активность распределена по поверхности, диаметр которой значительно меньше, чем расстояние между пробой и апертурой. Даже в счетчике с малым геометрическим коэффициентом геометрический коэффициент может заметно изменяться, если не брать диаметр пр. бы во много раз меньший, чем расстояние от пробы до апертуры. Геометрический коэффициент в точке *С'* значительно меньше, чем у точек *А'* или *В'*.

весом и 2) путем размещения их на достаточном расстоянии от оси системы, чтобы углы попадания были большими. Можно также применять коллимирующие диафрагмы.

Плато счетчиков с малым и промежуточным геометрическими коэффициентами вообще более горизонтально, чем у 2π -счетчиков, во-первых, вследствие отсутствия небольших импульсов, возникающих за счет α -частиц, претерпевших обратное рассеяние или частичное поглощение (стр. 496 и сл.), и, во-вторых, потому, что внутреннее усиление оказывается вполне постоянным (особенно у пропорциональных счетчиков), если траектории α -частиц представляют собой весьма узкие пучки. Указанное не будет справедливо при большой толщине пробы (настолько большой, что α -частицы, выходящие из нижней части пробы, обладают энергией, едва достаточной для прохождения через окошко) или при применении коллиматора с тонким ребром. В этих случаях плато будут иметь заметный наклон.

В счетчиках с малым геометрическим коэффициентом самопоглощение имеет место лишь в толще пробы по вертикали. Поэтому можно применять пробы такой толщины, которая не допустима для 2π -счетчиков; вполне приемлемы пробы толщиной в несколько миллиграммов на квадратный сантиметр. Чтобы полнее использовать это свойство счетчиков

с малым геометрическим коэффициентом, окошко должно быть возможно тоньше, поскольку толщина пробы ограничивается пробегом α -частицы, толщиной окошка и (при применении гелия) расстоянием между пробой и окошком.

Все три типа рассмотренных выше детекторов (импульсная ионизационная камера, пропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик) можно применять в приборах с малым геометрическим коэффициентом. Детекторы обладают большей частью тех же достоинств и недостатков, какие проявляются у них в счетчиках с большим геометрическим коэффициентом. Так, импульсные ионизационные камеры характеризуются небольшими сигналами на выходе и, следовательно, большей чувствительностью к внешним электрическим возмущениям; с другой стороны, они очень нечувствительны к небольшим изменениям состава газовой смеси или к смещениям высокого напряжения. Пропорциональные счетчики имеют сравнительно большие сигналы на выходе, но более чувствительны к изменению высокого напряжения или состава газа. С другой стороны, поскольку вследствие отсутствия частиц, претерпевших обратное рассеяние или значительное поглощение, плато являются более горизонтальными, изменения внутреннего усиления меньше сказываются на скорости счета, чем в 2π -счетчиках. Преимуществами сцинтилляционных счетчиков является то, что у них сигнал имеет большое значение и при использовании в эвакуированной системе не требуется окошка. С другой стороны, их нужно делать непроницаемыми для постороннего света, и нельзя быть уверенным (для порошкообразных сцинтилляторов) в достижении 100%-ной эффективности в смысле счета каждой α -частицы, попадающей на экран.

Для счетчиков с промежуточным геометрическим коэффициентом, в которых применяются окошки больших размеров, наиболее подходящими, повидимому, являются импульсные ионизационные камеры, хотя лучше последних могут оказаться многонитяные пропорциональные счетчики.

Устройство счетчиков с малым геометрическим коэффициентом. Вопросы, обсуждавшиеся выше, относительно работы счетчиков с малым геометрическим коэффициентом рассматривались на ряде конкретных примеров устройства таких счетчиков. Интерес представляют некоторые замечания общего характера, касающиеся их устройства.

1. При эвакуации камеры, где помещается проба, обычно применяется окошко. Чрезвычайные требования в отношении больших натяжений в очень тонких слоях весьма жестко ограничивают выбор материалов. Оказалось, что наилучшим материалом для окошка является слюда, полученная путем расщепления толстых слоев. Самым серьезным недостатком этого материала является трудность получения достаточно тонких слоев (приблизительно 1 мг/см^2). После предварительной попытки ввести в употребление пластмассы, полученные при больших давлениях, применялись также поступающие в продажу прокатанные пленки из пластмассы (например, нейлона) [68]. Если не считать закрытых торцевых счетчиков Гейгера — Мюллера, нет необходимости в полной вакуумной плотности окошечек, так как непрерывной откачкой можно компенсировать эффект натекания через слегка пористый слой.

2. Вследствие трудности изготовления проб с однородным или известным распределением активного вещества обычно желательно применять такую геометрию, при которой формулы для точечных источников достаточно точны. Поскольку методика подготовки проб обычно приводит к диаметрам от 0,5 до 1,5 см, нечувствительность к распределению может быть достигнута при малых геометрических коэффициентах, т. е. при

больших значениях отношений z/a (см. стр. 520), или в тех случаях, когда апертура значительно больше диаметра пробы, т. е. когда значение ρ/a велико. Окошки большого диаметра не могут выдерживать атмосферного давления. Поэтому достижение небольшого значения ρ/a вообще возможно при одной апертуре, если только пространство между пробой и окошком заполняется газом с небольшой тормозной способностью. Для поддержания окошка можно также применять сетку или многоапертурный коллиматор; при таких обстоятельствах тонкое окошко больших размеров может выдерживать сравнительно большие давления. Однако из-за трудности вычисления геометрического коэффициента и учета возрастающего процента многократного рассеяния, такие счетчики нужно, как правило, калибровать при помощи счетчика с одной апертурой.

3. Устройство счетчиков с малым геометрическим коэффициентом первоначально преследовало две цели: 1) сделать возможным абсолютный α -счет при сведении к минимуму самопоглощения в пробе и роли обратного рассеяния; 2) сделать возможным измерение очень активных проб, которые перегружали бы детектор в 2π -счетчиках. Для последней цели геометрический коэффициент может быть соответствующим образом уменьшен либо путем увеличения расстояния от пробы до апертуры z , либо путем уменьшения диаметра апертуры a . Последнее вообще желательно избегать, потому что 1) при обычных диаметрах пробы и небольшом значении a C_R имеет тенденцию изменяться вдоль пробы и 2) чрезвычайно трудно точно выполнить и измерить малые отверстия. Счетчики с малым геометрическим коэффициентом такого типа можно сделать с эвакуированным пространством между пробой и окошком, так как диаметр апертуры не должен превышать 1—2 см. Счетчик такого типа можно применять и для абсолютного счета, если размеры можно точно определить. Однако встречаются обстоятельства, при которых нужен абсолютный счет без соответствующего уменьшения геометрического коэффициента за счет увеличения z/a , например когда необходимо измерить пробы с небольшой удельной активностью. В этом случае требуется слишком большая толщина пробы для достаточной скорости счета в счетчике с малым геометрическим коэффициентом. В этих случаях могут применяться счетчики с промежуточным геометрическим коэффициентом и большим окошком, либо с гелиевым наполнением между пробой и окошком, либо с сеткой, поддерживающей окошко при эвакуации пространства между пробой и окошком. В последнем случае счетчик нужно калибровать по счетчику с одной апертурой.

Ряд эвакуированных счетчиков с малым геометрическим коэффициентом был выполнен путем видоизменения 2π -счетчиков, описанных на стр. 505 и сл. Нижние электроды были изменены так, чтобы связывать подставку для пробы, эвакуируемую трубку, окошко и апертуру.

На рис. 85 показана одна из таких конструкций, примененная для воздушной α -камеры [9, 19, 68]. Пробу помещали на конце стержня, и ее можно было заменить после заполнения трубки воздухом и отделения нижней стеклянной части, соединенной шлифом. Чтобы иметь ряд геометрических коэффициентов, было сделано несколько подставок для пробы с различной длиной стержня. Хотя конструкция такого типа очень проста и удобна в обращении, трудно было обеспечить большую точность из-за невоспроизводимости при установке стеклянного шлифа. Металлические цельные конструкции оказались лучшими, по крайней мере, для тех частей, которые поддерживают подставку для пробы и апертуру [22, 69].

Вследствие большого диапазона α -активности, которую можно измерять при помощи пропорционального счетчика или электронно-импульсной

ионизационной камеры, в конструкции с малым геометрическим коэффициентом нет надобности в изменении геометрии и требуется лишь одна подставка для проб.

При диаметре апертуры 1 см ($a = 0,5$ см) часто применявшимися значениями z/a были 10, 15, 20, 30 и 40, которым приблизительно соответствуют величины $\frac{1}{G_P}$, равные 400, 900,

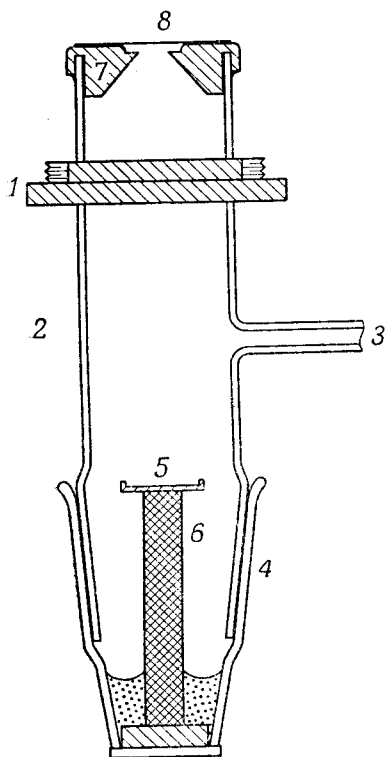


Рис. 85. Вакуумная приставка с небольшим геометрическим коэффициентом к воздушной α -камере.

1 — винтовая нарезка, входящая в воздушную α -камеру; 2 — стеклянная трубка; 3 — к откачивающему насосу; 4 — шлиф; 5 — держатель проб; 6 — изолятор; 7 — кусок металла с апертурным отверстием посередине; 8 — слюдяное или нейлоновое окошко с тонкой проводящей пленкой (такой, как аквадаг), являющееся также электродом высокого напряжения.

Апертура имеет диаметр приблизительно 1 см, чтобы можно было точно по размерам вычислить геометрический коэффициент. Меньшие апертуры нежелательны, так как для определения площади апертуры с точностью 0,1% диаметр нужно измерять с точностью 0,0005 см, а изготовить и измерить апертуру с точностью, превышающей 0,0003 см, очень трудно.

окошка, так как импульсы от α -частиц, не попадающих в детектор, имеют значительно меньшую амплитуду. Действительно, при такой дискриминации по энергии можно производить абсолютный счет α -частиц в смеси различных радиоактивных ядер.

Для абсолютного счета проб со сравнительно небольшой активностью было построено несколько счетчиков с промежуточным геометрическим коэффициентом [22, 70]. В счетчике, о котором сообщали Флеминг,

как видно из уравнений (7) и (8), чувствительность в изменении геометрического коэффициента к изменению диаметра пробы зависит от z/a . Для перечисленных значений z/a G_P отличается от G_P на краях пробы на 0,1% для проб диаметром 2,6 и 2,1 см; на 0,5% для проб диаметром 1,2; 1,7; 2,3; 3,5; 4,6 см и на 1% для проб диаметром 1,6; 2,5; 3,3; 4,9 и 6,5 см (см., однако, примечание к стр. 529).

Ограничения, связанные с просчетами, допустимым уровнем β -активности, чувствительностью к микрофонированию и т. д., в основном определяются характеристиками детектора и связанной с ним схемы. Например, в воздушном α -счетчике с малым геометрическим коэффициентом потери счета становились слишком большими при скорости счета свыше 10 000 имп/мин, следовательно, необходимо было, чтобы число α -частиц, попадающих внутрь камеры, не превышало 10 000 в минуту. При геометрическом коэффициенте 0,1% в этом счетчике 1 500 000 распадов в 1 мин. дадут 1500 имп/мин в камере с потерей в 1,2% счета на разрешение (0,8% на 1000 имп/мин).

Уже указывалось (стр. 523), что при заполнении детектора и пространства между пробой и апертурой одним и тем же газом, желательно иметь окошко для предотвращения собирания ионов из пространства между апертурой и пробой; в противном случае может происходить счет α -частиц, которые не могут попасть в детектор. Если исследуется распределение импульсов по энергиям [65—67], как, например, на импульсном анализаторе (стр. 545), то можно обойтись без

Гиорсо и Кеннингем [70], применялся гелий как для заполнения детектора — импульсной ионизационной камеры, так и для заполнения пространства между пробой и апертурой, и имелось окошко диаметром 100 мм из нескольких слоев алюминиевой фольги ($0,7 \text{ мг/см}^2$). Поскольку расстояние между пробой и апертурой составляло 76 мм, геометрический коэффициент на оси составлял примерно 8,5%; геометрический коэффициент вне оси G_P на внешнем крае пробы отличался от геометрического коэффициента на оси $G_{P'}$ на 0,1% при диаметре пробы $2b$, равном 0,5 см, на 0,5% при $2b = 1,2 \text{ см}$ и на 1% при $2b = 1,7 \text{ см}$ *. В другом приборе [22] детектор — импульсная ионизационная камера для уменьшения поправок на потери счета заполняется смесью аргона с углекислым газом, а пространство между пробой и апертурой заполняется гелием. В приборе имеется окошко диаметром 152 мм из посеребренного хлоркаучука ($0,6 \text{ мг/см}^2$), прочность которого выше, чем у металлических фольг. Расстояние между пробой и апертурой составляет 76 мм, в результате чего геометрический коэффициент равен 14,5%, отклонение $\frac{G_P}{G_{P'}}$ от единицы

составляет 0,1% при $2b$, равном 0,7 см; 0,5% при $2b = 1,6 \text{ см}$ и 1,0% при $2b = 2,3 \text{ см}$ *. Поскольку α -частицы, рассеянные в обратном направлении, концентрируются в области небольшого телесного угла, можно сделать геометрический коэффициент большим чем в других счетчиках такого типа, не ухудшая свойств в отношении абсолютного счета.

Ядерные эмульсии. Из детекторов α -частиц, не рассмотренных выше, ядерная эмульсия имеет наибольшее значение. Поскольку ядерная эмульсия мало применялась для анализов по α -активности в системе Плутониевого проекта, этот метод описывается здесь лишь в общих чертах. Подробное описание можно найти в нескольких обзорах [166—168].

Заряженные частицы, проходя через фотографическую эмульсию, подобно действию света вызывают у серебра способность к проявлению. Ядерные эмульсии являются видоизменением обычных фотопластинок, в которых, во-первых, при более мелкозернистой структуре относительная плотность AgBr заметно выше, во-вторых, толщина слоя эмульсии значительно больше (приблизительно от 25μ до нескольких сот микрон) и, в-третьих, чувствительность α -пластинок к свету или к слабо ионизирующей радиации (электроны) очень мала.

Пробеги α -частиц в эмульсиях составляют приблизительно 20—40 μ , так что идентификацию и счет отдельных треков необходимо производить при помощи микроскопа большой разрешающей способности. Вследствие большой плотности α -треков их можно легко идентифицировать в присутствии большого фона космических лучей, β -лучей, γ -лучей, если только уровень не настолько велик, чтобы вызвать помутнение эмульсии.

Для таких аналитических работ по α -излучению, какие рассматривались в этой главе, применяли два метода. Один связан с применением эмульсии в качестве внешнего счетчика [166] подобно тому, как применяется сцинтиллирующий экран из сернистого цинка (стр. 515). Пробы выполняются в виде тонких пленок на плоских пластинках и помещаются по возможности ближе к эмульсии; при этом достигим геометрический коэффициент, превышающий 48% [169], который можно вычислить по размерам. Большие геометрические коэффициенты можно получить, нанося активные растворы на эмульсию или обмакивая эмульсию в рас-

* Если активность равномерно распределена по соответствующей поверхности, отклонение суммарного геометрического коэффициента G_S от G_P , равно как раз половине приведенных значений.

твор. В последнем случае нужно аналитически определить количество абсорбированного раствора, так как для абсорбированного вещества геометрический коэффициент равен, по существу, 100%, поскольку активность распределена по объему эмульсии. В предыдущем случае, однако, часть вещества осаждается на поверхности, приводя к неопределенности в отношении точного значения геометрического коэффициента. Треки α -частиц полностью остаются в пределах слоя эмульсии, так что идентификацию ядер можно производить по измерению пробегов (стр. 542).

Такие коэффициенты использования можно получить лишь при достаточных активностях, чтобы можно было ограничиться сравнительно короткими экспозициями (меньше одного дня). При более длительных экспозициях, которые могут понадобиться из-за слабой активности, неопределенность в эффективный коэффициент использования может быть внесена явлением «фединга». Если пластинка, подвергшаяся облучению, остается без проявления, некоторые треки постепенно исчезают. Однако регулировка температуры и давления при экспозиции может значительно уменьшить скорость фединга.

Ягода [166] дает для чувствительности (т. е. наименьшей величины, которая может быть количественно проанализирована) приблизительно 8 распадов в 1 час на 1 квадратный сантиметр пробы, если толщина пробы не превышает 1 мг/см^2 (при продолжительности 10 суток и скорости счета, почти равной фону). Причиной фона являются α -частицы от урановых и ториевых загрязнений (плюс их продукты распада) в стеклянной пластинке (подложке) и в желатине. Если количественных определений не требуется, граница обнаружения оказывается несколько меньшей. В тех случаях, когда энергия α -частиц заметно отличается от энергий ториевого и уранового рядов, границу обнаружения можно значительно снизить (стр. 545).

Преимуществами метода эмульсий являются: 1) большая чувствительность обнаружения, особенно когда можно использовать дискриминацию энергий; 2) простота оборудования (полное отсутствие электронных приборов), вследствие чего метод оказывается сравнительно дешевым для лабораторий, имеющих только подходящие микроскопы. Среди недостатков (сравнительно с электронно-счетными методами) нужно отметить, что: 1) метод имеет небольшую точность особенно для проб с небольшой активностью, требующих длительной экспозиции; при самых лучших условиях типичная достижимая точность составляет 3% [166]; 2) необходим высококачественный микроскоп; 3) требуется большая тщательность и умение при экспозиции и проявлении эмульсии и 4) счет треков очень утомляет и отнимает много времени, поскольку приходится наблюдать каждый трек в отдельности. В большинстве случаев, за исключением тех, где дискриминация энергии дает возможность сильно увеличить чувствительность, для аналитических измерений с тонкими образцами, рассмотренными в этой главе, метод ядерной эмульсии менее удобен, чем электронные методы счета.

Сравнение различных счетчиков для общего счета α -частиц*. При сравнении этих счетчиков нужно рассмотреть ряд критериев, таких, как надежность, удобство эксплуатации и ухода, универсальность в отношении вида проб, которые можно считать.

Надежность. Критериями надежности счетчика являются 1) воспроизводимость счета стандартных проб в течение определенного вре-

* Поскольку сцинтилляционные α -счетчики были введены сравнительно недавно, отсутствуют данные, которые бы полностью характеризовали их работу. Поэтому здесь могут быть приведены лишь частные заключения по этим системам.

мени, 2) легкость обнаружения неточной работы счетчика. Все описанные счетчики вполне надежны. Однако в некоторых счетчиках характеристики меняются чаще, чем в других, и поэтому они требуют более частой проверки.

Надежность α -счетчиков обычно проверяется путем измерения стандартных проб (эталонов). Счетчик, в котором скорость счета стандарта изменилась немного, может быть отъюстирован (путем смещения рабочей точки на плато) к точке, где стандартная проба будет измерена точно (стр. 588 и сл.). Более серьезные изменения указывают на неисправность и необходимость ремонта.

Среди камер с 50%-ным геометрическим коэффициентом пропорциональные α -счетчики нуждаются в наибольшем контроле. Небольшие изменения в условиях работы (перемена газа или напряжения или того и другого вместе) могут оказать заметное влияние на рабочую точку и тем вызвать изменение скорости счета для стандартной пробы. Эти изменения, однако, имеют вообще порядок величины от 0,1 до 0,5%. Для плоско-параллельного воздушного α -счетчика возможно положение, когда счет стандартной пробы воспроизводится (в пределах 0,1%) в течение нескольких лет [46]. У электронно-импульсных газовых счетчиков обнаруживается надежность, по крайней мере, такая же хорошая, как в воздушных α -камерах, поскольку счет стандартных проб сохранялся в пределах 0,01% в течение ряда лет [48].

При данном виде детектора счетчики с малым геометрическим коэффициентом вообще более надежны, чем счетчики с 50%-ным геометрическим коэффициентом, поскольку плато у них более горизонтально, и они менее чувствительны к изменениям в условиях работы.

Эффективность счета меняется от одного счетчика из сернистого цинка к другому из-за различий в свойствах фотоумножителей, геометрического расположения и способа изготовления экрана из сернистого цинка. Если для какого-либо опыта применяется более чем один счетчик, счетчики нужно прокалибровать по отношению друг к другу. Если трубка или экран нуждаются в замене, то, как правило, калибровку нужно повторить, хотя Рид [29] утверждает, что при замене экрана сохраняется воспроизводимость в пределах 2%.

Уход и эксплуатация. Работа всех камер довольно проста. Для пропорционального α -счетчика, для электронно-импульсной ионизационной камеры и для счетчика с промежуточным геометрическим коэффициентом нужны баллоны с газом, а для модели электронно-импульсной ионизационной камеры, показанной на рис. 81, нужен вакуумный насос, не требующийся однако для других моделей этой камеры. С другой стороны, для воздушного плоско-параллельного α -счетчика не нужны ни вакуумный насос, ни баллон с газом. Для эвакуируемых счетчиков с небольшим геометрическим коэффициентом нужны вакуумные насосы.

Воздушная α -камера, ее видоизменение с малым геометрическим коэффициентом и магнитный счетчик подвержены микрофонному эффекту, т. е. в них возникают ложные импульсы из-за шумов и сотрясений. Соответствующими мерами этот недостаток можно свести к минимуму, но вместе с тем возможность микрофонного эффекта создает в работе определенные затруднения. С другой стороны, электронно-импульсная камера, пропорциональный α -счетчик и сцинтиллирующие счетчики с сернистым цинком практически не вызывают такого рода беспокойств.

Замена окошечек в камерах с малым геометрическим коэффициентом — это такой вид ремонта, в котором не возникает необходимости у других α -счетчиков. Вследствие многочисленных откачек и наполнений этих счетчиков окошечки из пластмассы или из слюды многократно

Характеристики неко

Тип счетчика	Геометрический коэффициент, а %	Среднее значение фона, б имп/мин.	Диапазон считаеьых активностей, в распады в 1 мин.	Типичные просчеты из-за разрешения на 1000 имп/мин, г %
Плоско-параллельная воздушная α-камера	50	0,5—2	1— 20 000 е. ж	0,8 ж
Пропорциональный счетчик	50	1—2	2— 800 000 е	0,01—0,008
Электронно-импульсная камера	50	1—3	2—1 000 000 е	0,01—0,005
Магнитный α-счетчик	8 17	2	12— 125 000 6— 60 000	0,8 ж
Вакуумный счетчик с малым геометрическим коэффициентом (для воздушной камеры)	0,3 0,08 0,03	1	200—3 · 10 ⁶ 600—1,25 · 10 ⁷ 2000—3 · 10 ⁷	0,8
Вакуумный счетчик с малым геометрическим коэффициентом (для пропорционального счетчика)	0,1	2	1000—4 · 10 ⁸	0,008

а Геометрические коэффициенты у счетчиков с малыми геометрическими коэффициентами произвольны. Их можно изменять, варьируя длину откачиваемой трубки.

б Фон после загрязнения и последующей очистки обычно больше, чем у только что изготовленных камер.

в Верхняя граница определяется областью больших просчетов из-за разрешения. Нижняя граница зависит от фона. Например, фон 2 имп/мин при геометрическом коэффициенте 0,1% означает, что фон соответствует как бы 2000 распадам в минуту. Нижняя граница оценивается как половина отсчетов фона. Таким образом, нижняя граница составляет 100J распадов в минуту.

торых α -счетчиков

Допустимый уровень β -активности в пробе Δ , распады в 1 мин.	Чувствительность к поверхности пробы и толщине пробы	Чувствительность к микрофонированию
1 $\cdot 10^6$	Не чувствителен к поверхности; чувствителен к толщине пробы	Умеренная чувствительность
$> 2 \cdot 10^9$ (жесткие β) $> 5 \cdot 10^8$ (Nr^{239})	Не чувствителен к поверхности; чувствителен к толщине пробы	Практически не чувствителен
$2,5 \cdot 10^{10}$ (жесткие β) $> 5 \cdot 10^8$ (Nr^{239})	Не чувствителен к поверхности; чувствителен к толщине пробы	Практически не чувствителен
При 80%-ной геометрии 10^9 (жесткие β) и $2 \cdot 10^{10}$ (Nr^{239})	Чувствителен к поверхности; не чувствителен к толщине пробы	Очень чувствителен
$1,5 \cdot 10^8$ $6 \cdot 10^8$ $1,5 \cdot 10^9$	Не чувствителен к толщине пробы и к поверхности при очень малых геометрических коэффициентах	Умеренная чувствительность
$> 10^{12}$ (жесткие β) и $2,5 \cdot 10^{11}$ (Nr^{239})	Не чувствителен к толщине пробы и к поверхности (при очень малых геометрических коэффициентах)	Практически не чувствителен

Г Так для пропорционального α -счетчика просчеты при 100 000 имп/мин могут быть 100-0,008%, или 0,8%. Как просчеты из-за разрешения, так и допустимая β -активность зависят от схем, используемых вместе с камерами. У верхней границы счетной области поправки на просчеты перестают быть линейными.

Д Максимальная β -активность в пробе, которая еще мало сказывается на α -счете.

Е Эти верхние пределы характерны лишь для схем, используемых в настоящее время с камерами. Чтобы добиться скорости счета большей чем 10^6 имп/мин. нужны очень большие коэффициенты пересчета.

Ж При помощи усилителя низкой частоты.

испытывают натяжения, и в них создаются остаточные напряжения, которые могут привести к разрушению.

Альфа-счетчик, в котором среди других проб измеряются и пробы с порошкообразными и хлопьевидными носителями, неизбежно загрязняется, вследствие чего повышается фон. Поэтому к уходу следует отнести также чистку камер для удаления загрязнений. В значительной степени вопрос чистки связан с легкой доступностью всех частей камеры и возможностью протирки (мягким абразивом) нужных частей без опасности их повреждения*. С этой точки зрения воздушная α -камера наиболее удобна для очистки; электронно-импульсный счетчик в этом отношении менее удобен. В случае общего загрязнения пропорционального α -счетчика с длинной нитью (рис. 82) и магнитной α -камеры, для тщательной очистки требуется разборка, которая может привести к повреждению электродов высокого напряжения. Пропорциональный счетчик петлевого типа (изображенный на рис. 107) удобнее в чистке, особенно если проволочная петля легко снимается. Счетчики с малым геометрическим коэффициентом трудно очищать из-за опасности повреждения тонкого слюдяного окошка. Если окошко загрязнилось, оно должно быть заменено. Если общее загрязнение вызвано прорывом окошка из-за внезапного движения воздуха, загрязнение может распространиться и на внутреннюю часть счетной камеры. Наиболее серьезной трудностью является возможность случайного нарушения калибровки при обработке абразивом хорошо откалиброванной апертуры.

Уход за счетчиками включает также и другие вопросы (например, неисправности схемы). Однако они в этом томе не рассматриваются.

Универсальность по отношению к пробам. В этом аспекте желательными свойствами α -счетчика являются 1) относительная нечувствительность α -счета к способу подготовки пробы, 2) возможность измерения в большом диапазоне активности, 3) возможность измерения проб при наличии большой β -активности и 4) возможность измерять очень малую активность.

В общем, камеры с 50%-ным геометрическим коэффициентом сравнительно не чувствительны** к размерам проб в отличие от счетчиков с малым геометрическим коэффициентом (при достаточно низком геометрическом коэффициенте). Магнитный α -счетчик очень чувствителен к поверхности распределения. Из-за поглощения α -частиц, испускаемых под малыми углами, камеры с 50%-ным геометрическим коэффициентом нельзя применять для измерения толстых проб; в камерах с малым геометрическим коэффициентом допустимы пробы значительно большей толщины. Пропорциональный счетчик немного менее чувствителен к толщине пробы, чем импульсные ионизационные камеры, так как большее отношение сигнала к шуму позволяет регистрировать α -импульсы меньшей амплитуды. Чувствительность к распределению активности по поверхности пробы отмечается как у сцинтилляционных счетчиков с сернистым цинком, так и у счетчиков с промежуточным геометрическим коэффициентом. Поэтому при работе с этими счетчиками нужно тщательно следить за распределением активности в пробе.

* Обычный процесс чистки состоит из нескольких последовательных операций, зависящих от трудности устранения загрязнений: 1) многократная протирка тканью, смоченной в органическом растворителе или моющем реактиве; 2) обработка таким мягким абразивом, как зубной порошок; 3) обработка наждачной бумагой нулевого номера; 4) очистка в кислоте легко демонтируемых металлических частей (стр. 567); краска закрывает загрязнение и часто способствует его удалению при последующем снятии покрытия органическим растворителем.

** С ограничением для пропорциональных счетчиков, отмеченных на стр. 517.

Электронно-импульсные газовые камеры и пропорциональные α -счетчики примерно одинаковы по своей пригодности к измерению проб в широком диапазоне α -активности вместе с большой β -активностью. Счетчики с сернистым цинком являются, вероятно, в этом отношении несколько худшими. Плоско-параллельная воздушная α -камера имеет ограниченную применимость с обеих точек зрения. В магнитном α -счетчике можно измерять небольшие α -активности, но в присутствии большой β -активности.

Для измерения очень слабых активностей наименьшая величина фона может быть достигнута на счетчиках с сернистым цинком и в малых моделях модифицированной камеры, изображенной на рис. 107 (применяемой в качестве пропорционального счетчика с петлевидным электродом). Если используются съемные экраны из сернистого цинка, то очистку их производят сравнительно легко.

З а к л ю ч е н и е. Из описанных выше счетчиков электронно-импульсные камеры и пропорциональные счетчики обладают наибольшей универсальностью, причем электронно-импульсные камеры несколько более надежны, а пропорциональные счетчики менее восприимчивы к электрическим возмущениям и их можно применять также для измерения β -активности. Конструкцию любого из α -счетчиков с малым геометрическим коэффициентом можно приспособить для одинаковых диапазонов активности, причем в случае воздушных α -камер для адекватного перекрытия диапазона активности приходится прибегать к нескольким различным геометриям. Магнитный α -счетчик почти полностью вытеснен электронно-импульсными камерами и пропорциональными счетчиками. Это почти справедливо и для воздушных α -ионизационных камер, хотя их можно применять, если активность не очень велика, β -фон небольшой и необходима большая надежность при сравнительной простоте устройства и эксплуатации. Небольшой фон лучше всего достигается на счетчиках с сернистым цинком или на пропорциональных счетчиках с небольшой петлей. Сравнение ядерной эмульсии с электронными счетчиками произведено на стр. 529 и сл.

Прочие характеристики счетчиков для сравнения сведены в табл. 105.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ α -ЧАСТИЦ

Как было указано на стр. 485, α -частицы испускаются из радиоактивных ядер со строго определенными энергиями. Эта дискретность значений энергии настолько резка, что наблюдаемая ширина линий в приборах большой разрешающей способности связана главным образом со свойствами самих приборов. Много измерений энергий α -частиц было произведено с целью определения энергии распада радиоактивных ядер и для выяснения их энергетических уровней. Знания об этих уровнях значительно повысились в результате открытия многих новых α -излучателей в течение последнего десятилетия. Сведения об энергии распада имели особенно большое значение с точки зрения накопления данных для установления полуэмпирических соотношений между массовым числом, порядковым номером, энергией распада и периодом полураспада тяжелых ядер [71—73]. Эти соотношения оказались полезными для предсказания радиоактивных свойств новых ядер [74, 75]. Данные об этих энергиях распада пригодились также для вычисления энергии связи в тяжелых ядрах конца периодической системы [78—80, 170].

Практически оказалось удобным использовать различие в энергиях испускаемых α -частиц для разработки количественных методов

определения какого-либо отдельного α -излучателя в смеси с другими α -излучателями. Эти методы описаны ниже, см. стр. 539, 542 и 545.

Методы измерения энергии α -частиц. Все принятые методы измерения энергии α -частиц основаны либо на поглощении α -частиц веществом (газообразным или твердым), либо на измерении кривизны траектории в магнитном поле.

Методы измерения энергии α -частиц по поглощению. Соотношение между пробегами α -частиц в воздухе и их энергиями было установлено [5, 81—83] путем точного измерения пробегов в соответствующих ионизационных камерах и точного измерения энергии методами отклонения в магнитном поле. Поэтому энергию α -частиц, испускаемых каким-либо радиоактивным излучателем, можно определить, измеряя пробег по кривой пробег — энергия. Соотношения между пробегом и энергией были измерены также в других веществах с несколько меньшей точностью.

Вместо того чтобы измерять пробег, что, по существу, связано с измерением расстояний, можно измерять общую ионизацию, производимую α -частицей. В обычно применяемых газах общая ионизация является линейной функцией энергии α -частицы, поэтому приборы могут быть откалиброваны при помощи α -частиц известной энергии. Можно также применять сцинтилляционные системы, для которых установлено, что лучшим кристаллом является NaJ(Tl). Разрешение сцинтилляционных систем настолько хуже, по сравнению с другими, что их применяют лишь при особых обстоятельствах. Измерения этого типа здесь не описываются.

Магнитный метод измерения α -энергий [84—94, 171]. Альфа-частица может быть отклонена как в магнитном, так и в электрическом поле, либо одновременно в том и другом. Оказалось, что для определения энергии удобнее использовать отклонение в магнитном поле.

Из уравнения (1) видно, что точное измерение ρ и H дает точное значение скорости v , так как отношение заряда к массе известно из других измерений. Вследствие того, что в магнитных α -спектрометрах отсутствуют такие факторы, как разброс по пробегам и разброс по ионизации, они имеют значительно большую разрешающую способность, чем любой прибор, связанный с поглощением в веществе или с ионизацией последнего. При помощи таких спектрометров оказалось возможным точно исследовать тонкую структуру α -спектров у многих ядер.

Ограничения при измерении энергии α -частиц. Идеальная установка для измерения энергии α -частиц должна иметь следующие характеристики:

1. Она должна давать большую точность при измерении энергии и в случае испускания нескольких групп энергий — возможность измерять с большой точностью относительное число частиц каждой энергетической группы.

2. Она должна иметь большую разрешающую способность, с тем чтобы можно было различить α -частицы с очень близкими энергиями.

3. Она должна иметь большой геометрический коэффициент, с тем чтобы можно было производить измерения при наличии лишь небольших количеств радиоактивного вещества в пробе или при удельной активности настолько малой (например, в случае урана), что этим ограничивается активность, используемая в пробе.

4. Она должна быть пригодна для массовых измерений, т. е. требуется простота эксплуатации и ухода.

5. Она не должна быть очень сложной для изготовления и ремонта.

Ряд приборов в разной степени обладает одним или несколькими из этих качеств, но идеального прибора еще не построено и даже не скон-

струировано. Этот вопрос будет разобран ниже, после описания некоторых используемых приборов.

Измерения энергии α -частиц по методу поглощения. Методы поглощения для измерения энергии основаны либо на определении пробега, либо на измерении общей ионизации. Измерения пробегов связаны с измерением расстояния, которое α -частица проходит до практически полной потери энергии. Измерения общей ионизации связаны с определением заряда, возникшего под действием α -частицы. При измерениях пробега требуется большое число α -частиц, чтобы можно было точно установить положение максимума на кривой разброса пробегов, показанной на рис. 76. Концы траекторий α -частиц можно обнаруживать либо путем измерения тока, создаваемого большим числом α -частиц, либо измеряя создаваемые этими частицами импульсы в импульсной ионизационной камере. Камеру Вильсона и фотографическую эмульсию также применяли для точного определения пробега и разброса по пробегам. Но здесь камера Вильсона не рассматривается, поскольку для этих целей она не так удобна и точна, как ряд других приборов. При измерении общей ионизации α -частицы полностью поглощаются в газе ионизационной камеры и мерой энергии α -частицы является амплитуда получаемого импульса.

Измерения пробега при поглощении в газе. Приборы для измерения пробегов можно классифицировать по применяемым детекторам, токовым или импульсным, и по геометрическим коэффициентам, большим или малым.

Камера для измерения пробегов с малым геометрическим коэффициентом. На рис. 86 схематически изображен типичный прибор для измерения пробегов с мелкой камерой при малом геометрическом коэффициенте. Проба устанавливается на одном конце трубки, а измерительная камера — на другом конце. Вследствие большой удельной ионизации у α -частиц создаваемое число пар ионов достаточно для измерения импульса даже в том случае, если камера очень мелка (глубина около 1 мм). Если применяется импульсный детектор, средний пробег можно измерить непосредственно [5], меняя поглощение в газе между пробой и измерительной камерой, либо перемещая пробу, либо меняя давление газа в трубке (при стационарном положении пробы). Таким образом, в камере можно измерять число частиц, имеющих пробег больший, чем поглощение в газе между пробой и камерой. Измеренные точки образуют кривую *Б* на рис. 76, и по экстраполированной длине пробега (см. стр. 486 и рис. 76) можно вычислить среднюю длину пробега.

Камера такого же типа может быть использована для измерения ионизационного тока, обусловленного пучком α -частиц на различных расстояниях от источника [95]. Кривая ионизационного тока как функция расстояния, пройденного в воздухе (в сантиметрах), образует так называемую «кривую Брега», по которой можно определить средний пробег [5].

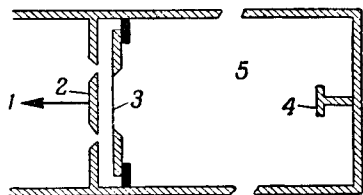


Рис. 86. Схематическое изображение прибора с небольшим геометрическим коэффициентом для измерения пробегов α -частиц.

1 — к электрическому измерительному контуру (усилитель постоянного тока, или электрометр, если измеряется ионизационный ток, или ламповый усилитель импульсов, если число импульсов поддается измерению); 2 — собирающий электрод; 3 — электрод высокого напряжения, либо очень тонкая фольга (алюминий 0,1 мг/см²), либо сетка; межэлектродное пространство мало, около 1–2 мм; 4 — пробка, которая может быть укреплена на подвижном держателе; 5 — газообразная поглощающая среда между пробой и измерительной камерой; величину поглощения газом можно менять, либо перемещая пробу относительно детектора, либо меняя давление газа.

Одним из недостатков камер пробега с малым геометрическим коэффициентом является то, что приходится пользоваться сравнительно активными источниками, а если делать геометрический коэффициент не очень малым, α -частицы, попадающие в камеру перпендикулярно, пройдут значительно меньшие толщины поглотителя (воздуха), чем частицы, идущие под углом (см. рис. 84 на стр. 525). Чтобы сделать перпендикулярные и наклонные пути приблизительно равными, нужно довести геометрический

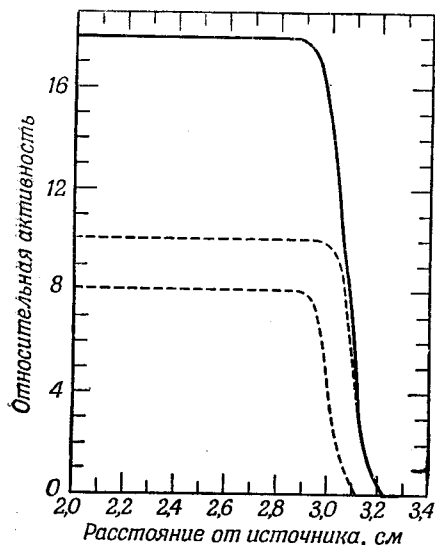


Рис. 87. Кривые чисел импульсов как функция пробега.

— — — число импульсов как функция расстояния для двух α -излучателей, активности которых почти одинаковы, а пробеги соответственно равны 3,0 и 3,1 см; — кривая, измеренная в приборе типа, показанного на рис. 86, и представляющая сумму отдельных кривых.

Из-за разброса, сплошная линия не может быть разрешена; действительно, поскольку в сплошной кривой имеется едва заметный излом, ее можно интерпретировать как единичную α -группу со средним пробегом, приблизительно равным 3,07 см, при относительном содержании 18.

коэффициент до очень небольшой величины (от 0,01 до 0,1%). При таких геометрических коэффициентах в зависимости от их величин и от типа камеры, применяемой для детектирования (токовая или импульсная), требуются активности в пределах от 10^5 до 10^9 распадов в 1 мин. Импульсные камеры для измерения пробега, как правило, более употребительны, поскольку измерения в них можно производить с пробями менее активными, чем те, которые требуются при измерениях пробега с помощью токовых камер [95].

Камеры для измерения пробега с большим геометрическим коэффициентом. Поскольку часто невозможно пользоваться источниками с α -активностью 10^5 распадов в 1 мин., то очень желательно повысить геометрический коэффициент. При этом нежелательно пользоваться промежуточными геометриями из-за большого углового разброса, который при этом получается. Угловой разброс [5] связан с разностью в длине пути для перпендикулярной и наклонной траектории. Это приводит к понижению разрешающей способности и точности измерения пробега. Однако когда применение установок с малым геометрическим коэффициентом оказы-

вается неудобным, можно воспользоваться существующими методами измерения при больших геометрических коэффициентах (вплоть до 50%).

Один из таких методов сводится к укреплению источника в центре сферы и к измерению тока как функции давления. При низких давлениях α -частицы часть своего пробега используют в стенках камеры; поэтому повышение давления приводит к постепенному повышению ионизационного тока вплоть до некоторого давления p_0 , при котором α -частицы едва достигают сферической поверхности. При больших давлениях ионизационный ток остается постоянным. Этот метод вследствие большого геометрического коэффициента (50%) можно применять для веществ с небольшой удельной активностью, но при этом имеются некоторые ограничения. Точность метода ограничена тем, что источник имеет конечные размеры. В идеальном случае, для того чтобы связать длину пробега с радиусом сферы и давлением p_0 , нужно иметь точечный источник. Хотя при известном распределении активности эффективный радиус поддается вычислению, однако трудно изготовить источники с известным распреде-

лением. Другим ограничением для этого метода является его небольшая разрешающая способность. Поэтому трудно определить количество отдельных веществ, если их пробеги не отличаются сильно друг от друга. Например, при измерении таким методом пробегов изотопов урана, α -частицы U^{235} полностью маскируются [96].

Дифференциальная камера пробегов. Измерения пробегов с импульсными камерами при малом геометрическом коэффициенте, по существу, воспроизводят кривую *Б* на рис. 76. Если имеется два α -излучателя, то получаются кривые, подобные показанным сплошными линиями на рис. 87 и 88. Очевидно, что в случае близких пробегов разрешение весьма затрудняется. Эта трудность усугубляется, когда одна из активностей присутствует в небольшой концентрации (например, меньше 5%). Если отложить на графике производную (кривая *А* на рис. 76), разрешение значительно упрощается (рис. 89 и 90). Оказалось, что гораздо более точные результаты получаются при пользовании прибором, который непосредственно дает дифференциальную кривую, а не при снятии интегральной кривой (рис. 87 и 88) с последующим построением кривых производных.

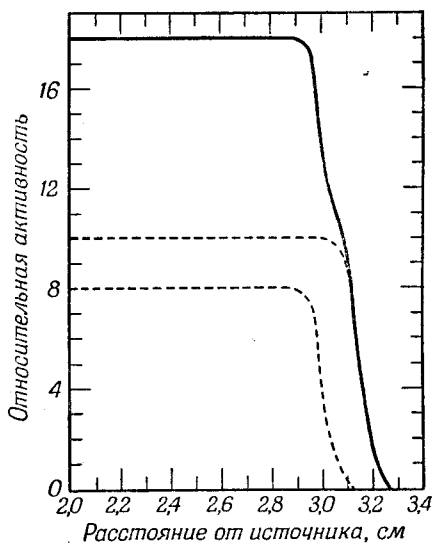


Рис. 88. Кривые для двух излучателей со средними пробегами α -частиц соответственно 3,0 и 3,15 см (подобно кривой рис. 87).

Из общей кривой ясно видно, что имеется два пробега, но разложить ее на две кривые трудно.

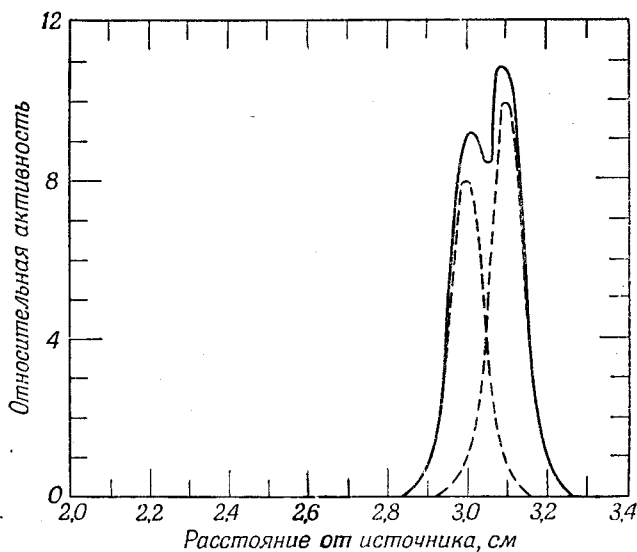


Рис. 89. Кривые производных для рис. 87.

Наличие двух пробегов очень хорошо видно; разложение можно точно произвести на две кривые, хотя и с некоторым трудом.

Таким прибором является дифференциальная камера пробегов, которая успешно применялась в нескольких лабораториях [97—101]. Эта

камера схематически изображена на рис. 91. Когда α -частица проходит через обе камеры, переднюю и заднюю, собирающий электрод получает

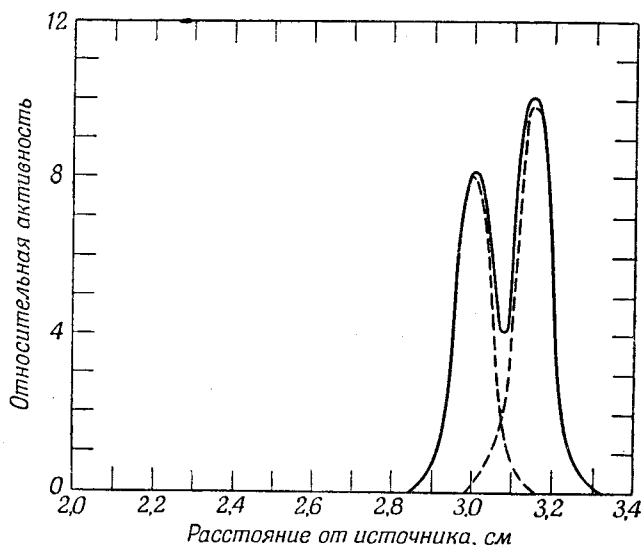


Рис. 90. Кривые производных для рис. 88.

Произвести разложение на две кривые сравнительно просто.

противоположные заряды из этих двух камер, что приводит к примерному уничтожению заряда. Однако α -частица, заканчивающая свой пробег в передней камере, дает лишь положительный импульс, который не уничтожается, и поэтому усиливается и регистрируется. Поэтому α -частицы регистрируются лишь в конце своего пробега и измеряется дифференциальная кривая пробегов, типы которых представлены на рис. 92 и 93. Приближенное гауссовское распределение в дифференциальной кривой описывается соотношением

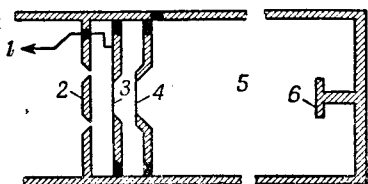


Рис. 91. Схематическое изображение дифференциальной камеры пробегов.

1 — к усилителю импульсов; 2 — отрицательный электрод высокого напряжения; 3 — собирающий электрод из очень тонкой алюминиевой фольги ($0,1 \text{ мг/см}^2$); 4 — положительный электрод высокого напряжения из очень тонкой алюминиевой фольги; 5 — поглощающий газ между пробой и импульсной камерой; 6 — проба, укрепленная на подвижном держателе.

Поглощение в газе изменяется перемещением пробы относительно импульсной камеры.

$$P(r) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{(r - R_0)^2}{\alpha^2} \right],$$

где R_0 — средний пробег, α — параметр разброса [см. стр. 486 и кривую A на рис. 76 (стр. 485)].

Большинство наиболее точно известных пробегов [97—99] измерено дифференциальной камерой пробегов. Вследствие большей разрешающей способности, чем у других приборов для измерения пробега, она имела большое значение

при определении пробегов и относительного числа испускаемых пробями α -частиц различной энергии.

Оказалось возможным измерить пробеги длиннопробежных α -частиц в пробах, испускающих очень большое число короткопробежных α -частиц. Длиннопробежные α -частицы в количестве меньшем чем 10 имп/мин измерялись в пробах, которые испускали в камеру 10^7 до 10^8 α -частиц в 1 мин. Короткопробежные α -частицы можно также мерить в присутствии

большого числа длиннопробежных частиц. Хотя допустимый уровень не настолько велик, как в предыдущем случае, все же производились измерения порядка нескольких короткопробежных α -частиц в 1 мин. на фоне длиннопробежных α -частиц в количестве 10^5 в 1 мин.

На рис. 94 показаны результаты обнаружения небольшого числа длиннопробежных α -частиц на фоне большого числа α -частиц с несколько меньшей длиной пробега [101]. Рисунок 94 показывает, что небольшое число α -частиц с пробегом в пределах 3,95—4,0 см трудно было бы обнаружить, хотя теоретически и возможно обнаружить малые количества α -частиц с пробегами, близкими к 3,95 см. Это является следствием увеличения параметра разброса (связанного с конечной глубиной камеры, толщиной пробы и углового разброса) до 0,084 см вместо теоретического значения 0,060 см. Кривая А относится к пробе, в которой нет длиннопробежных α -частиц. Кривые В и С относятся соответственно к пробам, в которых на 10^4 короткопробежных частиц имеется 0,7 и 1,5 части длиннопробежных частиц. Предельная чувствительность определяется фоном, который соответствует примерно одной части на 10^5 . Если бы разброс был просто равен теоретическому ($\alpha = 0,060$ см), короткопробежная кривая подошла бы, по существу, к фону у пробега 3,87 см, а не у пробега 3,98 см. По этой кривой экспериментальное значение параметра разброса для частиц с более коротким пробегом равно 0,084 см. В данном случае было достигнуто лучшее разрешение, чем на рис. 92, уменьшением эффективной глубины камеры вместе с соответствующим уменьшением скорости счета.

Разброс, связанный с вариацией расстояния от идеального источника, пройденного α -частицей в какой-нибудь определенной поглощающей среде (например, в воздухе), является разбросом по расстоянию. Это теоретически наименьший разброс, какой только может иметь

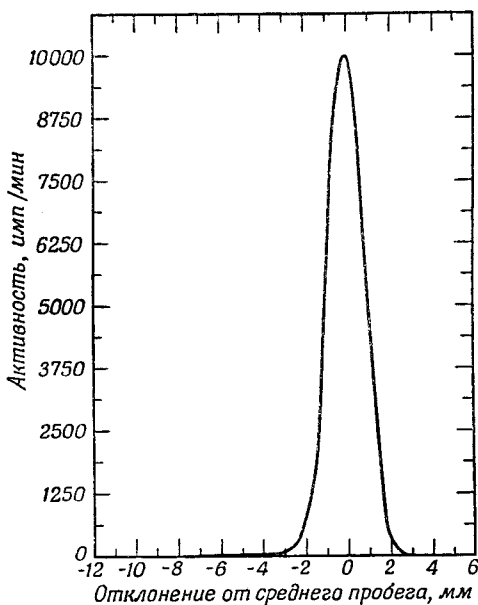


Рис. 92. Дифференциальная кривая пробега для Po^{210} (пробег 3,84 см), снятая на дифференциальной камере пробега. Пик нормирован к 10 000 имп/мин.

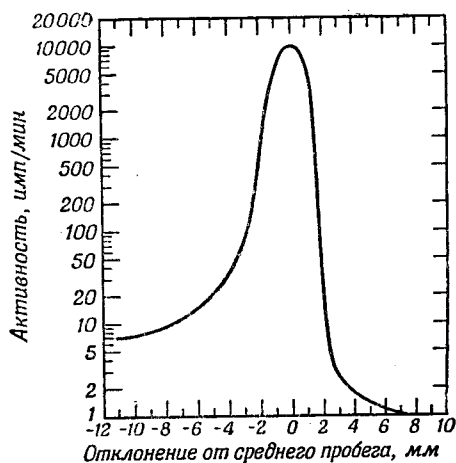


Рис. 93. Кривая рис. 92 в логарифмической шкале, что подчеркивает асимметрию со стороны коротких пробега.

Эта асимметрия, вероятно, связана с самопоглощением и некоторым угловым разбросом. Если бы весь разброс был чисто гауссовским, то кривая была бы параболой. Параметр разброса, измеренный по этой кривой и по кривой рис. 92, равен 0,121 см, в то время как теоретическое значение параметра разброса 0,062 см. Расширение кривой, которое вызывает ухудшение разрешающей способности, объясняется конечной глубиной камер, угловым разбросом и толщиной пробы.

место в приборе, в котором используется поглощение в данной среде. Другие явления, связанные с несовершенством источника и детектирующего прибора, увеличивают протяженность измеренной кривой, так что измеренный параметр разброса обычно получается выше теоретического, являющегося лишь мерой разброса по пробегам.

Если исследуются небольшие концентрации α -частиц с каким-либо определенным пробегом, их можно обнаружить в присутствии больших концентраций α -частиц с другими пробегами лишь в том случае, если пробеги основной массы α -частиц несколько отстоят от исследуемой области. В противном случае, хвост кривой для основного α -компонента за-

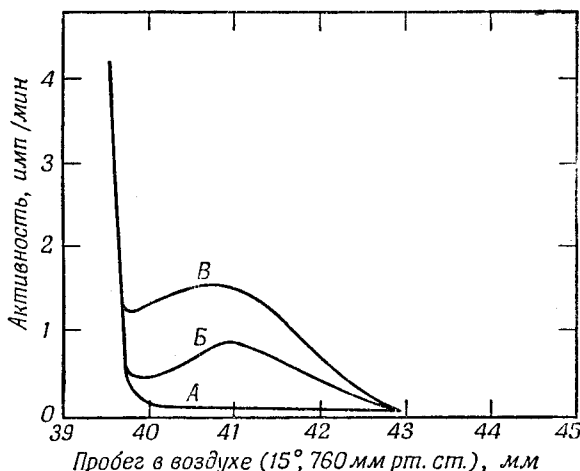


Рис. 94. Обнаружение небольшого количества (приблизительно 1 имп/мин у пика) α -частиц с пробегом 4,05 см (Pu^{238}) в присутствии большого количества (10 000 имп/мин у пика) α -частиц с пробегом 3,67 см (Pu^{239}) (для Pu^{238} указано значение пробега 4,09 см потому, что из полученных до сих пор значений это значение наиболее точное).

легко изготовить набор толщин с достаточной однородностью. Вследствие способности слюды гладко расщепляться, из нее получают наиболее однородные пленки.

Так же, как и в случае поглощения в газах, определение пробегов можно производить либо при очень малом геометрическом коэффициенте, либо при большом геометрическом коэффициенте. Измерения с малым геометрическим коэффициентом можно производить, коллимируя α -частицы в α -камеру и определяя толщину поглотителя, при которой прекращается возникновение импульсов. Кривой, соответствующей этим измерениям, по существу, является кривая B рис. 76. Пробег определяют путем калибровки поглотителей α -частицами известной энергии, используя пробеги, близкие к пробегам неизвестных α -частиц. Хотя поглотители могут быть тщательно изготовлены, а поверхностная плотность точно определена (взвешиванием и измерением поверхности), тормозная способность должна быть прокалибрована, так как: 1) несмотря на все предосторожности, фольги могут оказаться неоднородными, 2) тормозная способность (при заданной поверхностной плотности, выраженной в миллиграммах на квадратный сантиметр) может оказаться неодинаковой для всех образцов пленки (в особенности это относится к слюде) и 3) тормозная способность меняется с энергией, поэтому калибровку нужно производить

маскирует остальные пробеги. Как видно на рис. 93, эта трудность из-за некоторой асимметрии кривой имеет большее значение для более коротких пробегов.

Измерения пробегов при поглощении в фольгах. Можно сравнительно просто измерять пробеги вместо поглощения α -частиц в газах по поглощению их в твердых фольгах. Тонкие однородные фольги с известной тормозной способностью помещаются над α -излучающей пробой. Мемой пробега является толщина, необходимая для полной задержки α -частиц. Обычно применялись слюда, алюминий и золото, потому что из них можно

на энергиях, близких к энергиям исследуемых α -частиц. Слюда и алюминий имеют преимущество перед более тяжелыми элементами, потому что тормозная способность (относительно воздуха) меняется с пробегом меньше в случае легких материалов.

Метод малого геометрического коэффициента обладает тем недостатком, что он требует больших активностей. Промежуточные геометрические коэффициенты нежелательны из-за плохой разрешающей способности, являющейся следствием углового разброса. Метод с 50%-ным геометрическим коэффициентом успешно применялся в Аргонской лаборатории и являлся основным в успешных работах с тяжелыми радиоактивными ядрами, пока его не вытеснили многоканальные анализаторы импульсов (стр. 545 и сл.).

При этом методе проба устанавливается в импульсной α -камере с 50%-ным геометрическим коэффициентом и скорость счета измеряется



Рис. 95. Идеальная кривая измерения пробега по поглощению в фольгах при помощи импульсной камеры с 50%-ным геометрическим коэффициентом.

Эффекты разброса по пробегам и изменения тормозной способности с энергией не учитываются.



Рис. 96. Кривая, полученная экспериментально путем измерения поглощения в фольгах при помощи импульсной камеры с 50%-ным геометрическим коэффициентом.

как функция толщины поглотителя, расположенного над пробой*. В идеальном случае при отсутствии разброса по пробегам и изменения тормозной способности поглотителя с энергиями α -частиц измеренная кривая представляла бы собой прямую линию (рис. 95). Уравнение этой кривой:

$$F(h) = \frac{D}{2} \left(1 - \frac{x+h}{R-r} \right), \quad (12)$$

где D — скорость распада в пробе; $F(h)$ — скорость счета в зависимости от толщины поглотителя (в миллиграммах на квадратный сантиметр) над пробой; R — пробег (миллиграммы на квадратный сантиметр) α -частиц в поглощающем веществе; r — минимальный остаточный пробег, который необходим α -частице, попадающей в ионизационную камеру, для создания считываемого импульса; x — поглощение (миллиграммы на квадратный сантиметр с учетом тормозной способности поглощающего материала), связанное с наличием газа между пробой и поглотителем.

Для определения r и x можно воспользоваться α -частицами с известным пробегом.

Экспериментально получались кривые такого типа, как показано на рис. 96. Кривая прямолинейна почти до самого конца, где она в результате разброса по пробегам простирается далее экстраполированной прямой линии. Пересечение экстраполированной кривой с осью поглотителя служит мерой пробега. Начальная точка (отсутствие поглотителя) лежит выше прямой, экстраполированной к нулю поглощающего слоя, потому что первый поглотитель задерживает α -частицы, которые

* Подробное описание применения этого метода дано у Ляшапеля [102].

испускались преимущественно под малыми углами к поверхности пробы и были рассеяны обратно.

На рис. 97 показано применение этого метода при анализе проб, содержащих смесь α -частиц с двумя пробегами. Абсолютное значение пробегов или поглощающих толщин не имеет значения из-за неопределенности остаточного пробега, необходимого для создания сосчитываемого импульса. Однако абсолютное значение разности пробегов имеет значение, поскольку там член с остаточным пробегом уничтожается. Кривая *A* представляет измеренные значения. Длиннопробежная часть сплошной линии экстраполируется (кривая *B*) к нулевому значению поглотителя и показывает, что при 1570 имп/мин (50%-ная геометрия) в пробе, 550 имп/мин связано с длиннопробежным α -излучателем. Вычитание кривой *B* из кривой *A* дает в остатке кривую для короткопробежного компонента (кривая *B*). Этот компонент дает, как было найдено,

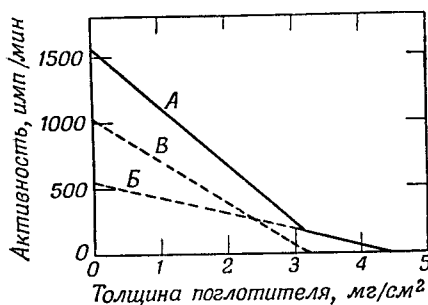


Рис. 97. Разложение сложной кривой (измерение пробегов по поглощению в фольгах при помощи импульсной камеры с 50%-ным геометрическим коэффициентом) на две составляющие с пробегами α -частиц соответственно 3,18 и 4,45 мг/см².

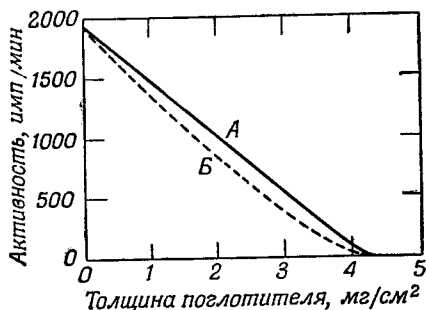


Рис. 98. Влияние чрезмерного самопоглощения, связанного с толщиной пробы.

A — для тонкой гладкой пробы; *B* — для пробы, на которую нанесен то же самое ради активное вещество при одинаковой скорости счета, как и в пробе без поглотителя, но с чрезмерным количеством постороннего вещества (т. е. соли носителя).

1020 имп/мин. Таким же образом успешно анализировались смеси, содержащие три и больше компонентов.

На рис. 98 показана одна из трудностей этого метода, которая может появиться, если толщина пробы достаточна, чтобы вызвать заметное самопоглощение. Видно, что кривую *B* можно ошибочно разложить по крайней мере на два компонента.

Геометрический коэффициент этого метода не совсем точно равен 50%, поскольку точки, определяющие положение кривой, измеряются при эффективности счета, уменьшающейся с увеличением толщины поглотителя.

В многокомпонентной системе средняя эффективность счета для длиннопробежного компонента заметно понижается, так как наклон этой линии определяется лишь точками, соответствующими большим толщинам поглотителя.

Этот метод имеет то преимущество, что измерения можно производить с очень малыми количествами активности. Применялись активности до 30 имп/мин, хотя нужно было бы предпочесть несколько тысяч импульсов в минуту. Этот метод сравнительно просто осуществляется и требуется лишь простой α -счетный прибор.

Однако к его недостаткам относится малая точность и плохое разрешение. Согласие в пределах 0,02—0,03 см пробега примерно самое близ-

кое, какое только можно обычно получить при измерении. Как показано на рис. 97, точная экстраполяция длиннопробежной кривой к нулевому значению поглотителя была бы невозможна, если бы два пробега меньше отличались друг от друга. Альфа-частицы, пробеги которых близки друг к другу, не могут быть разделены таким методом. Точность измерения содержания оказывается еще худшей, чем точность измерения пробегов, вследствие необходимой большой экстраполяции (см. рис. 97).

Измерения пробегов в ядерной эмульсии. В системе Плутониевого проекта для измерения энергии α -частиц эмульсии не применяли вовсе. Методика применения эмульсии подобна той, которая была описана на стр. 529 и сл. Для определения пробегов пробу необходимо вводить в эмульсию таким образом, чтобы весь трек находился в желатине. Для достижения этого с большим числом веществ были разработаны различные приемы [166, 167]. Чтобы произвести точные определения, необходимо: 1) произвести микроскопические измерения длины треков, 2) измерить глубину трека (там, где трек не параллелен поверхности эмульсии), фокусируя начальную и конечную точки и 3) калибровать усадку (уменьшение толщины) эмульсии в процессе проявления. Энергию можно определить, используя опубликованные кривые пробег — энергия, однако вследствие различия в эмульсиях наиболее точные измерения производились при помощи стандартов известного пробега, причем кривые пробег — энергия служили для интерполяции.

Если в пробе имеется несколько α -излучателей и если разрешение пробегов позволяет это сделать, можно произвести количественное определение относительной активности. Если количество вещества в пластинке известно, можно определить абсолютную активность. Использование дискриминации по энергиям может значительно расширить пределы обнаружения (т. е. эффективно отсечь фон) [124] в том случае, если измеряемые энергии α -частиц не перекрываются энергиями уранового и ториевого рядов, ибо как раз эти активности обычно присутствуют в виде загрязнений.

Упомянутый метод обладает преимуществом, которое заключается в большей чувствительности и сравнительной простоте аппаратуры, и является, по существу, методом со 100%-ным геометрическим коэффициентом. Этот метод может также указывать на наличие цепочки α -излучателей, если ряд треков выходит из одной точки. С другой стороны, для анализа нескольких пробегов требуется относительно большое число треков (приблизительно 1000) и трудность проведения таких утомительных измерений является основным недостатком. Точность составляет 2% частично из-за трудности в определении начальной и конечной точек трека. Параметр разброса в этом методе оказывается большим, чем параметры разброса, полученные при измерении пробега другими методами.

Кстати, стоит отметить, что с тех пор, как были разработаны эмульсии, чувствительные к электронным трекам, они применялись для исследования электронов конверсии, которые образуются за счет тонкой структуры, практически имеющейся у всех α -излучателей [118—123].

Хотя для многих измерений, производимых с эмульсиями, можно использовать камеру Вильсона, у нее из-за короткого времени отсутствия основное преимущество эмульсии, т. е. чувствительность. По этой причине она редко применяется для измерения энергий α -частиц [172].

Определение энергии путем измерения общей ионизации. Этот вопрос более полно разобран в ряде литературных источников [40, 42, 103, 104]; обсуждение здесь ограничивается лишь кратким обзором.

Если α -частица использует весь свой пробег в ионизационной камере и будет измерен весь возникший заряд, то ее энергию можно определить, поскольку ионизация как функция энергии для обычно применяемых газов известна ([1, 4, 38, 40, 42, 104, 163], см. также стр. 486 и сл.). Обычно действительный заряд, который получается в результате ионизации, непосредственно не измеряется, хотя такие измерения и производились [4, 163]. Поскольку ионизация, производимая α -частицей в заданном газе, очень близка к линейной функции от энергии (для большинства газов), достаточно откалибровать чувствительность прибора по заряду, пользуясь излучателями α -частиц известных энергий.

Для работ очень большой точности и с большим разрешением ионизационные камеры лучше пропорциональных счетчиков. В то время как амплитуда импульса на выходе (для заданной ионизации, произведенной α -частицей) пропорционального счетчика сильно зависит от постоянства газового состава и напряжения, амплитуда импульса ионизационной камеры сравнительно не чувствительна к этим факторам. Однородность и чистоту газа трудно поддерживать, так как камеры должны быть построены так, чтобы можно было вводить пробы внутрь камер. Предъявляются строгие требования к постоянству кривизны нити по ее окружности и вдоль нее, чтоб газовое усиление с достаточной точностью было геометрически однородно. Отсутствие такого постоянства приводит к различию в коэффициентах усиления для α -частиц, испущенных в разных направлениях по отношению к нити (стр. 511). Поскольку диаметры применяемых нитей весьма малы (меньше 0,025 мм), такая однородность трудно достижима [40]. Дрейф в коэффициенте усиления ограничивает постоянство в калибровке энергии; недостаток однородности нити ограничивает разрешающую способность. Главное потенциальное преимущество пропорционального счетчика заключается в возможности повышения разрешающей способности (если предположить, что проблема нити разрешима), поскольку допускаемое увеличение отношения сигнала к шуму исключило бы разброс, возникающий из-за шумов ламп. Однако нет никаких доказательств того, что шумы ламп являются главным ограничением для возможностей разрешения с ионизационной камерой [103]. Кроме того, дополнительный разброс, являющийся следствием статистических флуктуаций коэффициента газового усиления, имеет тенденцию к уничтожению этого преимущества [42].

Применяемые приборы, как правило, состоят из трех основных частей: 1) ионизационной камеры, в которой α -частицы теряют всю свою энергию, 2) усилителя, который усиливает до легко обнаруживаемой величины напряжение, появляющееся за счет собранного заряда и 3) некоторых электронных и других устройств для регистрации импульсов и отбора их по амплитудам. Откладывая число обнаруженных частиц как функцию амплитуды импульса, получаем кривую, подобную кривой А на рис. 76; амплитуда импульса у пика кривой может служить мерой энергии α -частицы.

Для измерения ионизации можно использовать либо собирание ионов, либо собирание электронов (стр. 508 и 577). Когда собираются ионы, импульсы оказываются широкими и максимально возможная скорость счета невелика, в то время как при собирании электронов импульсы оказываются узкими и максимально возможная скорость счета велика. Поскольку для собирания ионов желательно иметь большие напряженности электрического поля по всей камере, обычно применяются плоско-параллельные камеры, во всем подобные изображенным на рис. 79 и 81, если не считать увеличенных размеров, обеспечивающих полное поглощение α -частиц в объеме газа. Природа наполняющего газа

в таких камерах не имеет большого значения; для этой цели использовались воздух, азот, водород и благородные газы.

Если в собирающих ионы камерах используются газы, в которых электроны остаются свободными, отрицательный заряд переносится электронами, но усиливающий контур «замедляется», сочетаясь со скоростью собирания медленных положительных ионов, и большая скорость собирания отрицательных зарядов не используется. Однако если применяется газ, в котором электроны остаются свободными, а усилитель построен так, чтобы реагировать на быстрое собирание отрицательных зарядов, а не на медленное собирание положительных зарядов, устройство камеры должно обеспечивать пропорциональность всего собираемого заряда энергии α -частиц и независимость собираемого заряда от направления и положений траектории α -частицы.

Такая тщательность в устройстве камеры необходима вследствие наличия эффекта электростатической индукции, т. е. вследствие того, что заряженная частица, помещенная вблизи проводника, возбуждает в нем заряд противоположного знака. Поэтому, если электрон и положительный ион отделились друг от друга, при столкновении с α -частицей они оба стремятся возбудить заряды на собирающем электроде, электроде высокого напряжения и на других проводниках в камере. Пока оба члена этой ионной пары близки друг к другу, эффект индукции нейтрализуется, но, когда электрическое поле отдаляет друг от друга эти две заряженные частицы, явление индукции изменяется, так как величина индуцированных зарядов увеличивается по мере приближения заряженной частицы к проводнику. Поэтому, если какая-нибудь заряженная частица очень близка к какому-либо проводнику, то практически вся производимая ею индукция концентрируется на этом проводнике. В камере, где собираются атомные или молекулярные ионы, положительные и отрицательные ионы движутся примерно с одинаковыми скоростями. Поэтому когда все ионы, идущие к собирающему электроду, попадают на него, на электроде высокого напряжения также приблизительно заканчивается собирание ионов и в камере не остается заряженных частиц, которые могли бы вызвать индукцию.

Однако если электроны собираются на электроде, то сначала на нем индуцируются заряды, а затем они фактически собираются в течение некоторого времени ($\tau_{эл}$), за которое положительные ионы вообще едва сдвигаются с места. Поскольку положительные ионы индуцируют заряд, противоположный индуцированному отрицательными электронами, «неподвижные» положительные ионы вызывают «постоянное» уменьшение общего заряда, собранного на собирающем электроде за время $\tau_{эл}$. Величина уменьшения зависит от того, насколько близко находятся положительные ионы от собирающего электрода, т. е. от геометрического положения траекторий α -частиц. Поэтому, если используется лишь собирание электронов (т. е. усилитель устроен так, что он реагирует лишь на крутую часть импульса), амплитуда импульса будет зависеть от угла испускания α -частицы. Практически это означает, что амплитуда импульса (для частиц определенной энергии) будет сильно изменяться и кривая, представляющая число импульсов как функцию их амплитуды (подобно кривой *A* на рис. 76), окажется весьма неопределенной [40, 42].

Существует несколько методов уменьшения влияния положительных ионов. Если собирающий электрод поместить на некотором расстоянии от области ионизации, то индукция, вызываемая всеми заряженными частицами на этом электроде, будет небольшой, до тех пор пока электроны не приблизятся к собирающему электроду.

Еще более действенным [103] в понижении эффекта уменьшения заряда оказывается уменьшение электродов путем придания им формы шара или стержня, потому что индукция, вызываемая в этом случае всеми частицами, очень мала, несмотря на то, что частицы находятся близко от электрода. Камера, в которой используются оба эти метода, показана на рис. 99.

Другим подходом к задаче уменьшения действия положительных ионов является применение сетки между областью ионизации и собирающим электродом. Положительные ионы возбуждают заряд на сетке, где

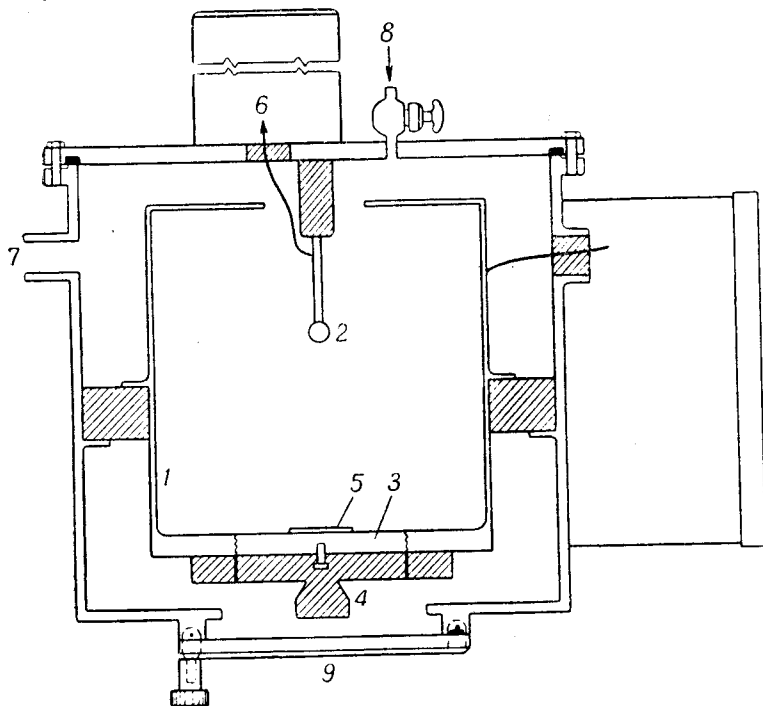


Рис. 99. Камера с шариковым электродом [103], применяемая для определения энергии α -частиц по методу суммарной ионизации.

1 — отрицательный электрод высокого напряжения (от 1000 до 3000 в), почти полностью окружающий шариковый электрод; 2 — шариковый электрод; 3 — съемная часть для ввода пробы; 4 — бакелитовые защитные изоляторы; 5 — подложка пробы; может быть покрыта коллиматором так же, как в камере с сеткой, показанной на рис. 100; 6 — к выносной лампе усилителя; 7 — к насосу, а также для выхода газа; 8 — вход газа; 9 — подвесная дверца для съемной части 3 (чтобы быстро менять пробы).

он безвреден, а электроны не индуцируют никаких зарядов на собирающем электроде, пока они не пройдут через сетку и не попадут в область между сеткой и управляющим электродом. Такая камера известна под названием камеры с «сеткой Фриша» [40, 42, 103 и 104]; образец [105] ее показан на рис. 100. В настоящее время эти детекторы применяются практически во всех анализаторах энергии α -частиц с большой разрешающей способностью, в которых используется общая ионизация.

Собирающий электрод передает сигнал, вызванный собранным зарядом, на чувствительный элемент ячейки детектирования (например, на сетку первой усиливающей лампы). Ячейки детектирования применялись нескольких типов. Использовались очень чувствительные электрометры [103], причем их отклонения регистрировались фотографически. Этот метод очень медленный и ограничивается скоростью меньшей 1 имп/сек. Эквивалентные им схемы с электронными лампами в виде усилителей постоянного тока или электрометрических контуров с вибри-

рующей пластинкой [103] являются более удобными и дают более точные результаты, однако они также ограничены небольшой скоростью счета. Это ограничение связано с очень медленным стеканием заряда с сетки первой усилительной лампы (подобно тому как изображено на рис. 108) и с тем, что эти контуры тщательно подобраны, чтобы точно воспроизвести форму убывающей части импульса. При дифференцировании в усилителях (стр. 577) импульс может быть сделан острым,

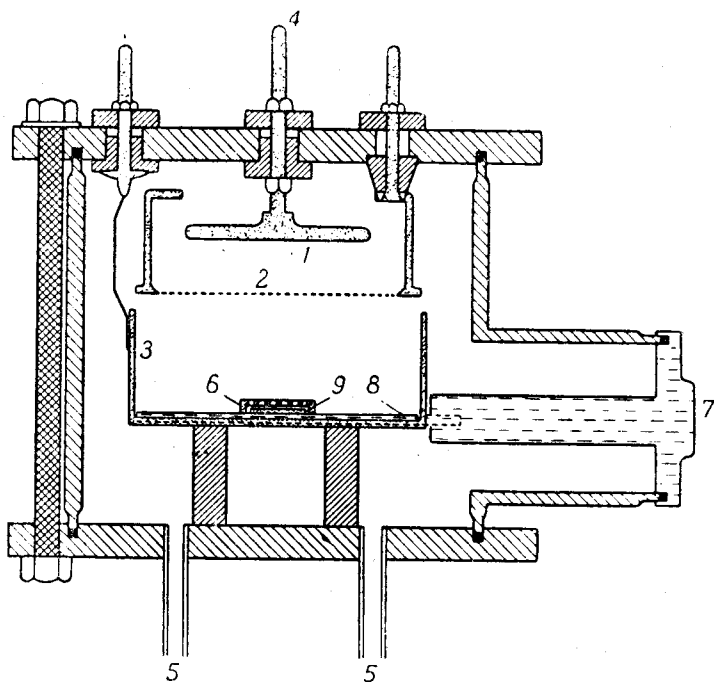


Рис. 100. Камера с сеткой [103, 105], применяемая для определения энергии α -частиц методом общей ионизации.

1 — собирающий электрод (приблизительно при потенциале земли); 2 — сетка из вольфрамовой проволоки диаметром 0,025 мм (с интервалами от 1 до 2 мм) при напряжении — 600 в; 3 — отрицательный электрод высокого напряжения (катод) под напряжением — 900 в; 4 — к усилителю импульсов; 5 — вход и выход газа, а также к насосу; 6 — коллиimator [отношение $\frac{1}{2} : 1$ (стр. 545)]; 7 — съемная крышка (резиновая прокладка) открывается при смене проб; 8 — салазки для смены проб; 9 — пластинка с пробой.

Применяется аргон (плюс 0,5% NH_3), тщательно очищенный пропуская над нагретой медью, через ловушку с сухим льдом, через едкое кали, силикагель и пятиокись фосфора до содержания кислорода, меньшего чем 0,0001%. Все соединения уплотнены замазкой, за исключением соединения 7, которое должно часто открываться. Высокое напряжение не является критическим, если отношение катода к напряжению сетки примерно равно 1,5.

без изменения его амплитуды, что позволяет увеличивать полезную скорость счета. Сужение импульса ограничивается временем нарастания, т. е. скоростью собирания заряда в камере (стр. 577 и сл.). Вопросы, связанные с устройством усилителей, рассмотрены в ряде литературных источников [40—43].

После усиления импульсов соответствующим образом они регистрируются и сортируются по своей величине. В некоторых системах применялась фотографическая регистрация импульсов при помощи зеркальных электрометров, шлейфовых осциллографов или катодно-лучевых осциллографов; применялись также самопишущие гальванометры. После регистрации импульсы тщательно измеряют при помощи точного масштаба. Утомительность таких измерений затрудняла использование большого числа импульсов, что приводило к небольшой статистической точности (стр. 493).

С точки зрения получения хорошей статистической точности наиболее удобными оказались электронные методы отбора импульсов по величине, за которыми следовала регистрация импульсов определенных величин. В наиболее простом типе электронного регистратора — одноканальном импульсном анализаторе — имеется контур, который лишь регистрирует импульсы определенного небольшого интервала амплитуд [103, 106—108]. Изменяя избираемые амплитуды, можно измерить относительное число импульсов каждой величины. Одноканальные устройства обладают тем недостатком, что 1) измерения утомительны, поскольку одновременно исследуется лишь один небольшой амплитудный интервал импульсов и 2) длительное время, необходимое для измерения, может быть причиной ошибок, если чувствительность камеры и схемы подвержена дрейфу во времени. Таким образом, фотографический метод имеет преимущество регистрации всех импульсов, приходящих из камеры, но недостатком его

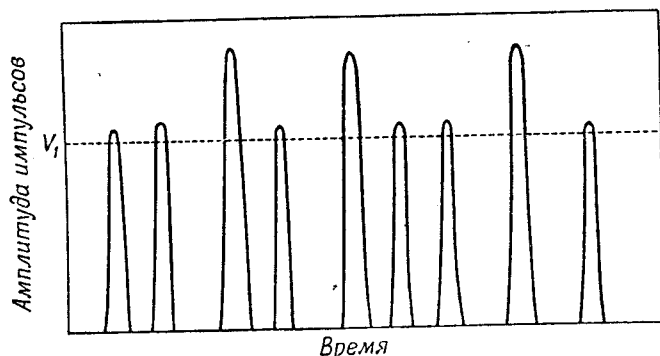


Рис. 101. Анализ идеализированных импульсов от двух групп α -частиц, попадающих после предварительного усиления на многоканальный анализатор импульсов.

Импульсы после ионизационной камеры усиливаются в первом усилителе. Нижняя часть (ниже V_1) всех импульсов затем вычитается электронными методами и отбрасывается.

является необходимость утомительного измерения величины импульсов *, в то время как одноканальный анализатор обладает преимуществом автоматического измерения величины импульса электронными методами, но значительно повышает время измерений, в связи с тем, что одновременно измеряются лишь импульсы какой-либо одной величины.

Преимущества обоих методов можно сочетать, применяя многоканальные импульсные анализаторы [103, 105, 108]. Выход усилителя подается на ряд различных импульсных селекторов, каждый из которых отбирает импульсы в каком-либо интервале амплитуды, так что импульсы различных величин регистрируются одновременно. При достаточном числе каналов весь диапазон величин импульсов может быть зарегистрирован одновременно. При небольшом числе каналов измерение можно разбить на несколько стадий, причем на каждой стадии селекторы импульсов устанавливаются на новые интервалы отбора.

Был построен ряд таких многоканальных анализаторов [103, 108]. Двумя наиболее ранними образцами были 12-канальный анализатор, построенный Кларком, Спенсер-Пальмером и Вудвардом [105] и 48-канальный прибор, построенный Гиорсо, Джеффи, Робинзоном и Вейсбурдом [103] в Аргонской лаборатории. Для первого прибора обычно требуется измерение в несколько стадий, в то время как для второго прибора необходимо лишь одно измерение, несмотря на то, что исследуемый

* О фотографической регистрации с последующим электронным анализом см. [109].

диапазон энергий весьма велик. После изготовления этих приборов был разработан ряд других систем [103, 108].

Камеры, которые первоначально применялись с этими приборами, показаны на рис. 99 и 100. Аргонский прибор приспособлен к измерению относительно большого числа проб (от 8 до 15) в день. Работа с ним сравнительно проста. До заполнения камеры требуется умеренный вакуум и проток аргона во время измерения. В эксплуатации находится ряд камер с сеткой Фриша [22, 69], причем все они снабжены устройствами для удобной смены проб, а некоторые из них имеют, кроме того, внутри устройство для замены проб (чтобы избежать частого открывания камеры).

Импульсы в камере усиливаются и готовятся к отбору до того, как передаются на многоканальный импульсный анализатор,

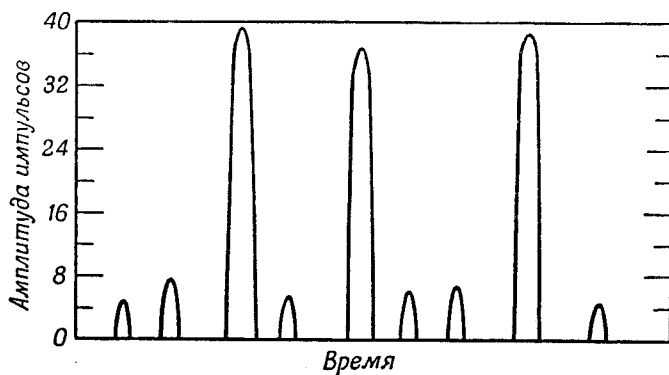


Рис. 102. Анализ идеализированных импульсов, попадающих из второго усилителя на многоканальный анализатор импульсов.

Импульсы, оставшиеся после вычитания электронными методами (выше V_1 , рис. 101), были усилены во втором усилителе. Усиленные импульсы подаются на многоканальный анализатор, и каждый импульс регистрируется в соответствии со своей амплитудой в том или ином канале. Ординаты представляют номера каналов. Чем больше номер канала, тем большая амплитуда должна быть у импульса, регистрируемого в нем.

а именно нижняя часть импульсов отсекается электронными методами (рис. 101 и 102). Этот способ служит для увеличения процентного различия в амплитуде импульсов. Той же цели может служить поглощение части пробега α -частицы в пластинках слюды. Этот метод применялся на аргонском приборе и для решения некоторых задач показал определенные преимущества.

Если пробы достаточно тонкие, их можно анализировать при 50%-ной геометрии. Большинство импульсов, возникающих за счет α -частиц какой-то одной энергии, имеют одинаковую амплитуду, однако α -частицы, испускаемые под малыми углами к поверхности пробы, часто создают импульсы, величина которых отличается от испускаемых перпендикулярно. Одной из причин является самопоглощение в веществе пробы α -частиц, испускаемых под малыми углами. Это поглощение вызывает уменьшение энергии, теряемой этой α -частицей в газе. Поглощение уменьшает также энергию α -частиц, претерпевших обратное рассеяние. Многие из них теряют столько энергии, что они находятся на некотором расстоянии от пика, но некоторые расположены достаточно близко, чтобы лежать в ветви пика, соответствующей меньшим энергиям. Эффект другого рода имеет место в камере без сетки Фриша за счет изменения влияния остающихся положительных ионов в зависимости от угла испускания.

Кроме того, форма импульсов, входящих в усилитель, зависит от распределения пар ионов в камере, т. е. от угла испускания, а амплитуда на выходе усилителя может слегка отличаться для импульсов, обладающих одинаковой начальной амплитудой, но различных по форме. Последние два эффекта являются причиной различия амплитуд импульсов на выходе, даже в том случае, когда в камере образуется одинаковое число ионов. Все четыре эффекта немного уменьшают величины импульсов; это приводит к асимметричному удлинению хвоста пика со стороны меньших энергий, что видно на рис. 103.

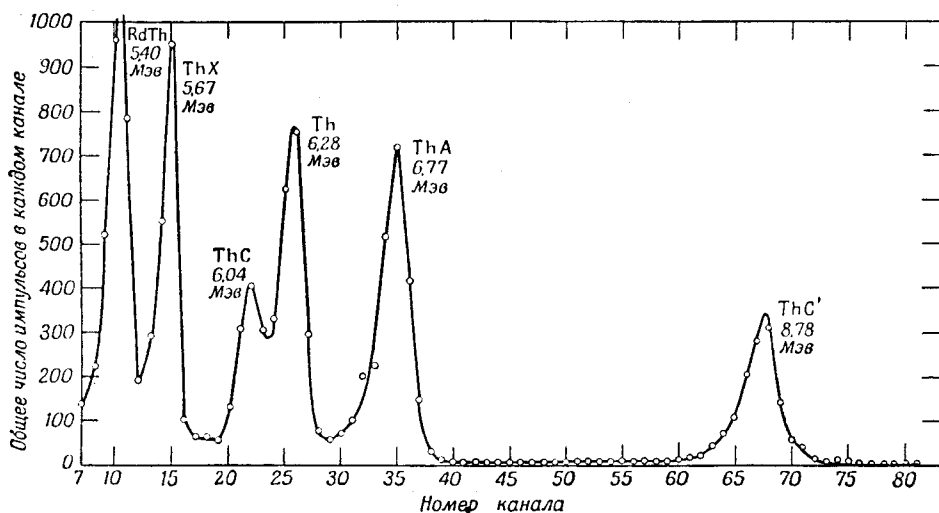


Рис. 103. Анализ α -излучателей (RdTh и продукты его распада) в многоканальном анализаторе Аргонской лаборатории с использованием камеры с шариковым электродом при 50%-ном геометрическом коэффициенте.

Кривая была снята в два приема: от радиотория до ThA в один прием и от ThA до ThC' в другой. Наложение перекрывающихся частей произведено графически. В этой области график зависимости номера канала от энергии не был линейным, и поэтому каналы калибровались по известным энергиям. Из-за изменения параметра разброса с энергией и из-за конечной ширины каналов относительное содержание каждого компонента пропорционально не высоте пика, а площади под пиком. Видна небольшая асимметрия в хвостах со стороны малых энергий. Это обычно замечается в кривых, снятых при 50%-ном геометрическом коэффициенте.

Хвост можно устранить небольшой коллимацией, применяя мелкий коллиматор, помещенный как раз над пробой (рис. 104). В результате исклываются α -частицы, испускаемые под малыми углами. В камерах с шариковым электродом (рис. 99) применяются коллиматоры со многими отверстиями с малым или промежуточным геометрическим коэффициентом. Эти коллиматоры состоят из дисков с большим числом близко расположенных отверстий (1,5 мм диаметром). Для отношения толщины диска к диаметру отверстия $\frac{1}{2} : 1$ геометрический коэффициент для одного отверстия составляет 8,3%, для отношения 1 : 1 — 4,7%. Большие отношения приводят к дальнейшему уменьшению геометрического коэффициента и не улучшают разрешающей способности. Уменьшение геометрического коэффициента в 5 или 10 раз часто не играло существенной роли, если учесть достигаемое при этом значительное улучшение разрешающей способности. В случае тонких проб коллиматор мало влияет на ширину пика, т. е. на параметр рассеяния, если не считать того, что снимается асимметричный хвост со стороны меньших энергий. Электрическое поле внутри отверстий очень невелико; поэтому часть пробега α -частиц, находящихся под коллиматором, и большая часть внутри

отверстий для камеры теряются. Чтобы эта потеря оставалась постоянной в пределах пробы, очень существенно, чтобы проба была расположена горизонтально, параллельно коллиматору и по возможности ближе к нему.

Для камеры с сеткой Фриша установлено, что можно воспользоваться более простым коллиматором с заметно большим геометрическим коэффициентом. Кольцо внутренним диаметром 25 мм и высотой 3 мм помещается вокруг пробы диаметром 25 мм, что дает геометрический коэффициент, равный 35%. При тонкой пробе увеличение коллимации даже путем уменьшения геометрического коэффициента не сказывается на

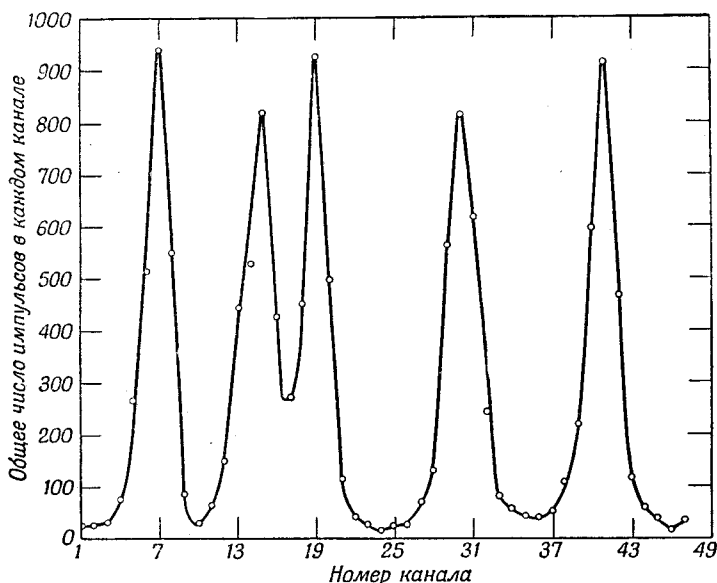


Рис. 104. Анализ α -излучателей (ряд Ra^{230} [173]) на многоканальном импульсном анализаторе Аргонской национальной лаборатории.

Энергии 5,85; 6,30; 6,51; 7,12 и 7,68 Мэв. Пробу измеряли с коллиматором (геометрический коэффициент каждого отверстия коллиматора 0,7%) с отношением 3:1, покрытым слюдяным поглотителем толщиной $2,55 \text{ мг/см}^2$. Асимметрия со стороны меньших энергий, вследствие коллимации меньше чем на рис. 103. Поглотитель в сочетании с геометрическим коэффициентом 0,7% вводит небольшую асимметрию со стороны малых энергий. Эта асимметрия связана с неодинаковыми путями, проходимыми через поглотитель α -частицами, испущенными в вертикальном направлении и под углом, т. е. с угловым разбросом. Поглощение части пробега приводит к тому, что энергия становится нелинейной функцией по отношению к номеру канала (из-за нелинейной потери ионизационной способности в слюде), т. е. изменение удельной ионизации в зависимости от оставшегося пробега приводит к тому, что α -частицы меньшей энергии теряют больше энергии, чем α -частицы большей энергии, если у них поглощением снимается начало пробега.

форме пика. Для таких тонких проб роль кольца высотой 3 мм заключается главным образом в уменьшении асимметричного хвоста со стороны меньших энергий. Для более толстых проб, как показывает измерение параметра разброса, коллимация также улучшает разрешение. Поскольку проникновение поля в коллиматор достаточно хорошее, а пробеги α -частиц, попадающих в стенки коллиматора достаточно велики, эти α -частицы образуют импульсы, эквивалентные энергии ионизации, приблизительно 1,5 Мэв. Их очень легко отделить по энергии, и они не создают никаких трудностей в смысле наложения, поскольку составляют лишь 30% от общего числа α -частиц. Однако, если давление достаточно велико, чтобы весь пробег укладывался между стенками коллиматора, их невозможно дискриминировать по энергии.

Качество подготовки проб для измерения с импульсным анализатором, оказывается, играет значительно большую роль, чем в случае обычного α -счета. Для точной работы пробы, толщина которых превышает

50 мкг/см^2 , можно уже рассматривать как толстые; предпочтительнее более тонкие пробы. Для обычной работы, требующей меньшей точности, можно считать толстыми пробы, толщина которых больше чем 250 мкг/см^2 . Даже тогда, когда средняя толщина невелика, в пробах часто имеются отдельные комочки, которые оказываются «толстыми» и вызывают избыточный разброс. Наиболее тонкие пробы получены путем вакуумной возгонки и путем осаждения из растворителей (стр. 568).

Если проба несколько толста, то при достаточной активности часто желательно воспользоваться коллиматором с меньшим геометрическим коэффициентом. Если используется толстая проба при большом геометрическом коэффициенте (от 5 до 50%), разброс в сторону меньших энергий оказывается слишком большим, ширина пика значительно увеличивается и не только разрешение, но и определение энергии становится менее точным (т. е. пик расширяется и смещается в сторону меньших энергий). При достаточно малом геометрическом коэффициенте (от 0,1 до 0,5%) сосчитываются лишь α -частицы, испускаемые вертикально. Эти α -частицы проходят через меньшее количество твердого вещества в пробе, чем α -частицы, испущенные под углом, так что вредное действие самопоглощения сводится к минимуму.

При 50%-ной геометрии аргонский прибор будет хорошо работать вплоть до 1000 имп/мин. на пик. Это ограничение отчасти связано с регистрирующей системой, поскольку импульсы не проходят через пересчетные схемы, а попадают непосредственно на «быстрые» механические регистраторы. Даже при таких небольших скоростях счета просчеты в регистрирующих приборах достаточно велики, чтобы требовалось внесение поправок*. Если все же нужно измерять пробы со слишком большой активностью, скорость счета может быть снижена применением коллиматоров со многими отверстиями.

Для больших общих скоростей счета (во всех пиках) частичные совпадения (т. е. возникновение нового импульса до исчезновения хвоста предыдущего импульса) приводят к тому, что у части импульсов изменяется величина. При больших скоростях счета это может вызвать значительное расширение пика с соответствующим уменьшением разрешения. Даже при достаточно небольших скоростях счета частичное наложение импульсов мешает измерению слабых концентраций α -частиц большой энергии при наличии большой концентрации α -частиц небольшой энергии [174]. В результате частичного совпадения двух импульсов небольшой энергии появляется большой ложный импульс, который может обнаружиться в области соответствующей α -частицам большей энергии. Например, при скорости счета 1200 имп/мин Pu^{239} (5,14 Мэв) около 0,05% попадает в область энергий, которая соответствует Pu^{238} (5,48 Мэв). Число таких импульсов, попадающих в какую-нибудь определенную область энергии α -частиц, приблизительно пропорционально квадрату скорости счета и, конечно, увеличивается с уменьшением энергетического интервала между α -частицами с большей и меньшей энергиями. Если измеряются малые концентрации, нужно уменьшить общую скорость счета настолько, чтобы в интересующей нас области энергии наложения свелись к пренебрежимо малой величине**. Чувствительность, определяемая фоном, оказывается тогда 0,02—0,03%, а 0,1% уже можно измерить с некоторой точностью.

* Просчеты составляют примерно 3% на 100 имп/мин.

** Если импульсы можно сузить, не нарушая разрешения, допустимую скорость счета можно повысить. Рассмотрение связанных с этим вопросов [42] выходит за рамки этой главы.

Наряду с этим методом измерения активностей с малым содержанием, где используется большой геометрический коэффициент, применялись также достаточная коллимация для сведения к минимуму углового разброса (геометрический коэффициент от 0,1 до 0,5%) и слюдяные поглотители для задержки короткопробежной активности. Такое поглощение, по существу, заменяет электронное вычитание (рис. 101 и 102) и имеет то преимущество, что короткопробежные α -частицы не производят ионизации в камере и не могут служить причиной ложных импульсов, соответствующих большим пробегам.

Таким методом можно обнаружить (при геометрическом коэффициенте 0,1%) большое число α -излучателей с большими пробегами, находящихся в небольшой концентрации, на фоне больших количеств α -излучателей с короткими пробегами. В табл. 106 приведены некоторые изотопы, обнаруженные таким образом.

Таблица 106

**Обнаружение α -частиц большей энергии в присутствии
больших концентраций α -частиц меньшей энергии
путем частичного поглощения (Аргонский
многоканальный анализатор)**

α -Частицы меньшей энергии		α -Частицы большей энергии		Разность энергий α , Мэв	Отношение активностей изотопов α , A/B
изотоп A	энергия α , Мэв	изотоп B	энергия α , Мэв		
Pu ²³⁹	5,14	Pu ²³⁸	5,48	0,34	5000
Pu ²³⁸	5,48	Pu ²³⁶	5,75	0,27	1600
Am ²⁴¹	5,47	Cm ²⁴²	6,10	0,63	10 ⁷
U ²³³	4,82	U ²³²	5,31	0,49	5000
Np ²³⁷	4,77	Pu ²³⁹	5,14	0,37	2000

^a Приведены средние энергии, поскольку тонкая структура [111] не разрешена.

^b Здесь приведены экспериментально полученные значения, они не характеризуют предельной разрешающей способности прибора.

Для такого метода не нужна большая камера (необходимая при 50%-ной геометрии). Поскольку сосчитываются лишь α -частицы, испущенные вертикально, в данном случае подходящим является узкий глубокий детектор [103]. Одна камера, успешно примененная для этой цели, являлась видоизмененной воздушной α -камерой (стр. 505). Проба, коллиматор и слюда помещались на нижнем электроде, а свободное пространство с газом над коллиматором было увеличено до 2—3 см. Аргон непрерывно протекал через камеру, быстро вытесняя из небольшого объема воздух и вытекал через тонкие щели. При работе с поглотителями при малых геометрических коэффициентах этот метод имеет преимущество перед большими камерами в двух отношениях. Во-первых, сокращается внутренняя поверхность и тем самым уменьшается естественный фон, и, во-вторых, уменьшается время, необходимое для вытеснения воздуха аргоном. Хотя применение поглотителей облегчает обнаружение малых концентраций α -частиц с большой энергией, разрешение уменьшается (возрастает параметр разброса) вследствие разброса по пробегам в поглотителе. Поскольку разброс по пробегам (для α -частиц

какой-либо энергии) вызывает большие вариации, чем разброс по ионизации, за счет вариации остаточной энергии после прохождения через поглотитель, параметр разброса получается больший, чем он был бы при отсутствии поглотителя. Другим недостатком всех методов с малым геометрическим коэффициентом является необходимость в очень активных пробах.

Определение энергии α -частиц путем измерения общей ионизации имеет несколько преимуществ перед методами измерения пробегов. Во-первых, геометрический коэффициент может быть значительно большим (вплоть до 50%), и, во-вторых, разрешающая способность оказывается лучшей. Подходящей мерой разрешающей способности является параметр разброса α , который математически характеризует протяженность различных дифференциальных кривых (стр. 539 и сл. и 486 и сл.). Этой протяженностью определяется, насколько близко к пику наибольшей концентрации можно обнаружить или измерить α -частицы другой энергии. Строго говоря, параметр разброса имеет математический смысл лишь в том случае, если разброс следует гауссовскому распределению. В дальнейших рассуждениях приведенные экспериментальные значения для α измерялись даже тогда, когда кривые не были строго гауссовскими. Например, α измеряли для пиков, имевших со стороны меньших энергий небольшой асимметричный хвост, причем, пренебрегая хвостом, измеряли полуширину одной стороны для ординаты, равной $\frac{1}{e}$ от высоты пика. Параметр разброса в этом случае еще имеет смысл, поскольку хвост со стороны меньших энергий лишь немного изменяет разрешающую способность для активностей, присутствующих в сравнимых концентрациях. В табл. 107 приведены значения α для различных приборов. Наилучшее значение, полученное на аргонском приборе, составляло примерно 28 Кэв с пробами, приготовленными возгонкой или выпариванием экстракта тиофенкарбонилтрифторацетона (ТТА). Оказалось, что наилучшие результаты дают свежие пробы, в то время как у проб, приготовленных за год или более до измерения, обнаруживаются признаки ухудшения по разрешению. Еще неизвестно, является ли параметр разброса 28 Кэв наилучшим для отдельного пика, поскольку практически у всех α -излучателей обнаружилась тонкая структура с двумя или несколькими составляющими достаточно большого выхода. Так как анализатор во многих случаях не разрешает их, то сочетание двух пиков приводит к расширению наблюдаемого пика.

Очевидно, действительный разброс, происходящий в импульсных анализаторах, вообще меньше, чем разброс в камерах, где измеряется пробег. Если бы по методу общей ионизации можно было достигать при обычной работе лучших результатов по разрешению [115, 116] или только приблизиться к теоретическому пределу, устанавливаемому разбросом по ионизации, то разрешение значительно превосходило бы то, которое можно получить лучшими методами измерения пробегов, потому что по своей природе вариация пробегов в процентном отношении больше, чем соответствующая вариация общей ионизации [103].

Аргонский прибор с использованием общей ионизации оказался очень полезным для качественных и количественных определений α -излучателей, имеющихся в α -активных смесях, и для измерений энергий α -частиц с достаточной точностью (меньше 0,01 Мэв для хороших проб и от 0,01 до 0,02 Мэв при худшем разрешении). С тех пор, как он был построен,

* Другой часто употребляемой мерой является полуширина или полная ширина пика у половины его высоты. Для гауссовской кривой полуширина равна $1,66 \alpha$.

Таблица 107

**Приближенные значения параметров ^а разброса
для α -излучающих изотопов**

Вид измерительного прибора	Теоретическое значение, <i>Кэв</i>	Наилучшее экспериментальное значение ^б , <i>Кэв</i>	Экспериментальное значение в некоторых других приборах, <i>Кэв</i>
По пробегам . .	48—73 ^в	72 ^г 68 ^д	90—120 ^е
По общей ионизации	12—16 ^ж	28—30 ^з	40—75 ^и

^а Экспериментальные значения приведены по опубликованным данным или измерены по опубликованным кривым.

^б Значения при оптимальных условиях.

^в Для U^{238} до ThC' [5]. Эти значения получены по магнитным измерениям Бриггса [112], поэтому в них нет никакого другого разброса, кроме чистого разброса по пробегам.

^г При геометрическом коэффициенте около 10^{-3} в камере пробегов с небольшим геометрическим коэффициентом (одна камера): излучатель Ro^{210} [5], теоретическое значение 56 *Кэв*.

^д Дифференциальная камера пробегов [113]; излучатель Pu^{238} ; теоретическое значение 58 *Кэв*.

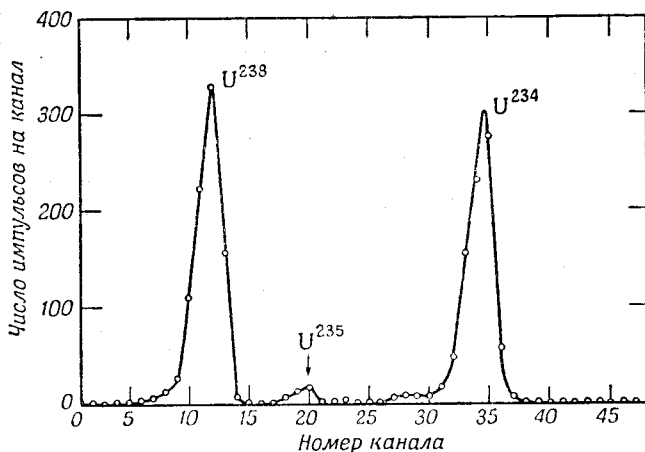
^е Дифференциальные камеры пробегов [97—101]; излучатели от Pu^{239} до ThC' ; теоретическое значение от 55 до 73 *Кэв*.

^ж Вычисленные [103, 104, 114].

^з Электронно-импульсная камера с сеткой, наполненная аргоном [103, 115, 116].

^и По литературным данным [103, 105 и 116].

на нем были проанализированы тысячи проб. Если бы не было этого метода, во многих случаях решение химических и ядерных задач было бы



Р и с. 105. Природный уран, измеренный при помощи камеры с сеткой Фриша.

Даже при сравнительно малом содержании видна тонкая структура U^{235} . Параметр разброса достигает примерно 39 *Кэв*. Площади под кривыми для U^{238} и U^{234} равны, хотя высота пиков не одинакова.

затруднено или даже оказалось невозможным. На рис. 105 показан типичный анализ изотопического состава одного элемента; типичная

калибровка по энергии показана на рис. 106. В книге по трансураниевым элементам [103] можно найти много подобных примеров.

Метод общей ионизации применялся также для измерения тонкой структуры α -излучения, причем пики достаточно хорошо разделялись, чтобы их заметить при достигнутом разрешении [74, 103, 105, 110, 116, 117]. Во многих случаях разрешение оказывалось недостаточным для исследования тонкой структуры; тогда возникала необходимость в применении других методов.

Измерение энергий α -частиц по отклонению в магнитном поле. По существу, исследования тонкой структуры при α -распаде проводили двумя методами: 1) измерением α -лучей и электронов конверсии, связанных с тонкой структурой, при помощи эмульсий [118—123], спектрометров с пропорциональными счетчиками [125—127], сцинтилляционными γ -спектрометрами [128, 129], рентгеноспектрометрами Кошуа [130—132] и

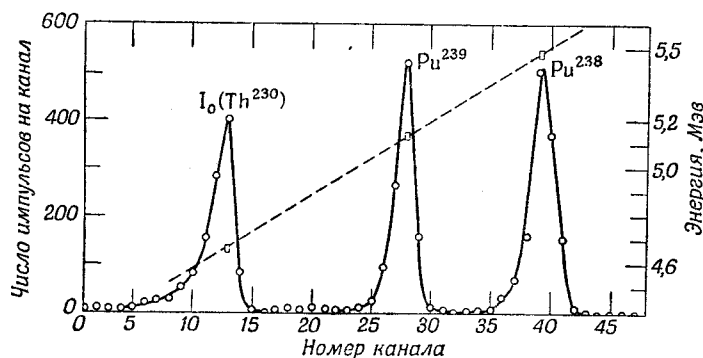


Рис. 106. Калибровка по энергиям анализатора с камерой, снабженной сеткой Фриша, при помощи α -частиц известной энергии.

Пробы приготовлены отдельно, поэтому отличаются по параметру разброса (в пиках между 38 и 50 Кэв). \circ — импульсы; \square — энергия.

магнитными β -спектрометрами [129, 133, 134] и 2) исследованием энергии отдельных α -частиц при помощи приборов с большой разрешающей способностью. Рассмотрение методов измерения γ -лучей, связанных с тонкой структурой α -распада, вообще не входило в задачу автора этой главы, равно как и подробное рассмотрение методов магнитной спектрометрии α -лучей [84—94, 171]. Такие приборы не применялись в системе Плутониевого проекта, хотя значительная работа в этом направлении и была недавно проведена в радиационной лаборатории Калифорнийского университета в Беркли [91—94]. Для точных определений энергий α -частиц и для исследования тонкой структуры, требующих хорошего разрешения, магнитный α -спектрометр является прибором наилучшего типа, но он неудобен для аналитических целей. Геометрический коэффициент у него очень небольшой (табл. 108), следовательно, для него требуются очень активные пробы; последнее часто оказывается невозможным из-за небольшой удельной активности радиоактивных веществ или вследствие отсутствия больших количеств. Обычно требуются тщательно приготовленные тонкие линейные источники, что представляет определенные трудности.

Магнитные спектрометры вообще построены так, чтобы пучок α -частиц проходил приблизительно перпендикулярно к магнитному полю. Все траектории α -частиц являются приблизительно плоскими; т. е. спектрометры плоского типа (в отличие от винтовых или линзовых). Расхождение

Таблица 108

Некоторые характеристики ^a приборов для измерения энергии α -частиц

Тип измерительного прибора	Геометрический коэффициент	Наилучший параметр разброса, Кэв	Средний параметр разброса, Кэв	Точность	Удобство измерения проб
Магнитный спектрометр					
Розерфорда [85] . . .	$3 \cdot 10^{-5}$	6	7	Отличная	Неудобно
Бриггса [86]	$2 \cdot 10^{-6}$	4	6	Превосходная	Неудобно
Чанга [89, 90, 171] . .	$2 \cdot 10^{-4}$ ^б	5 ^в	8	Отличная	Неудобно
Азаро и др. [91 — 94]	$2 \cdot 10^{-5}$	6	8	Отличная	Неудобно
Розенблюма и др. [84]	$8 \cdot 10^{-5}$	5	10—40 ^г	Отличная	Неудобно
Веди [88]	$3 \cdot 10^{-5}$	7,5			Неудобно
Камеры пробегов (дифференциальная и недифференциальная при малом геометрическом коэффициенте)	10^{-3} — 10^{-4}	70	110	Хорошая	Удобно
Метод общей ионизации: с применением газа высокой чистоты	до 500/0	30 ^д	65 ^е	Весьма хорошая	Удобно
с применением балонного газа ж	до 500/0	28	40—50	Весьма хорошая	Очень удобно

^a Характеристики измерены и вычислены по опубликованным кривым и данным; это совсем не означает, что с приборами, построенными по такому же принципу, нельзя получить лучших результатов.

^б Такой большой геометрический коэффициент в сочетании с хорошей разрешающей способностью оказался возможным благодаря применению очень большого магнита (принстонский циклотрон) с широким зазором.

^в Это значение относится лишь к пику полония [171].

^г Плохую разрешающую способность в большинстве случаев, вероятно, нужно отнести за счет толшины пробы, так как многие пробы были получены осаждением из растворов на подложку.

^д [115].

^е [105].

ж [103, 116].

пучка, а следовательно и телесный угол, охватываемый прибором, ограничивается величиной, определяемой его фокусирующими свойствами. В спектрометре простейшего типа нет никакой фокусировки [86]; в этом случае телесный угол определяется площадью детектора, поделенной на квадрат расстояния (вдоль отклоняемого пути). Для хорошего разрешения двух пиков близких энергий ширина пучка должна быть очень небольшой, следовательно, используемый геометрический коэффициент соответственно очень мал (табл. 108). При однократной фокусировке * геометрический коэффициент может быть значительно увеличен;

* Подробный анализ методов магнитной фокусировки приведен Персико и Джеофрайном [135], здесь этот вопрос рассматривается лишь вкратце. Рассмотрим однородное магнитное поле, направленное по оси z декартовой системы координат, в котором длинная ось узкого источника (приблизительно линейного) направлена также по оси z . В однородном магнитном поле (полюсные наконечники параллельны друг другу) α -частицы, попадающие параллельно плоскости наконечников (составляющая скорости по оси z равна нулю), могут сфокусироваться. Фокусировка происходит для частиц, направление испускания которых относительно источника находится

большинство α -спектрометров было именно такого типа. Еще большие геометрические коэффициенты можно получить, пользуясь спектрометрами с двойной фокусировкой (см. примечание к стр. 559) [136], хотя этот тип спектрометра до сих пор еще не применялся для измерения радиоактивных источников.

Для обнаружения последних применяли фотографические пластинки или импульсные счетчики. Фотографические пластинки обладают тем преимуществом (если фокусировка имеет место в широкой области энергии), что одновременно собирают и регистрируют частицы всех энергий, проходящие через направляющие щели. При фиксированном поле положение линий на пластинке служит мерой энергии. В том виде, как этот метод применялся первоначально, приходилось наблюдать почернение линии. Таким образом, для получения линии, которую можно обнаружить, требовалось большое число α -частиц, т. е. очень активные источники или очень длительная экспозиция. По этой причине методы счета импульсов вытеснили фотографию. Небольшой щелью перед импульсным детектором (пропорциональный счетчик и т. п.) определялся получаемый интервал энергий, а измеряемая энергия изменялась вариацией магнитного поля. Здесь имеются те же недостатки, что и в импульсном одноканальном анализаторе, т. е. не получается сведений о большей части частиц, испускаемых одновременно. С другой стороны, очень просто эти данные могут быть получены методами электронной регистрации.

Для слабых источников стали применять иной фотографический метод, в котором используются разработанные в последнее время ядерные фотографические пластинки (стр. 529). В то время как в первоначальном фотографическом методе визуальное и фотометрированием определялись положение или интенсивность всей почерневшей линии, в последнем методе сосчитываются отдельные треки. Детектирующая пластинка не перпендикулярна к траекториям частиц, а, как правило, слегка наклонена, следовательно, α -частицы входят под углом и создают треки, имеющие

в сравнительно широких пределах, если только эти направления лишь не немного отклоняются от плоскости $x-u$. Поскольку магнитное поле не оказывает никакого влияния на движение в направлении z , то при заметном значении составляющей по оси z частица закончит свой путь в полюсном наконечнике или в других подобных ему препятствиях. Если составляющая z очень мала, частица может пройти без столкновений. Приборы, фокусирующие частицы, составляющие скорости которых лежат преимущественно в плоскости $x-u$, называются спектрометрами с однократной фокусировкой. Чтобы использовать весь получаемый геометрический коэффициент, не ухудшая разрешения, нужно поместить детектор в фокусе, где собираются частицы какой-либо определенной энергии и создают изображение, размеры которого определяются размерами источника и охватываемым углом. Если детектор помещается в другом месте, но вблизи фокуса, то изображение будет широким (следовательно, разрешение плохим), несмотря на то, что угол, обусловленный щелями, очень мал. Такая система является нефокусирующей (спектрометр Бриггса [86]), и большое разрешение в ней можно получить лишь при резкой коллимации, т. е. при малых геометрических коэффициентах. Поскольку свойство однократной фокусировки в однородном поле является лишь приближенным, т. е. происходит абберация, то в случае, если охватываемый угол слишком большой (определяющая щель широко открыта), величина фокусного изображения увеличивается, выходя за пределы, определяемые величиной источника, и тем самым ухудшается разрешение. Такое ограничение, имеющееся у приборов с однократной фокусировкой, может быть устранено путем небольшого нарушения однородности поля, достигаемого профилированием полюсных наконечников (спектрометр с однократной фокусировкой третьего порядка). Если магнитное поле сделать каким-то, но вполне определенным образом совсем неоднородным (профилированный полюсных наконечников), то происходит фокусировка какой-то части частиц, имеющих составляющую скорости по оси z . Таким образом увеличивается телесный угол, соответствующий испусканию фокусируемых частиц. Приборы с такими свойствами называются спектрометрами с «двойной фокусировкой».

определенную длину и направление. Это помогает отбрасывать фоновые треки α -частиц, появляющиеся за счет загрязнений, поскольку эти α -частицы вообще попадают в пластинку под другими углами. Метод отдельных треков имеет некоторые преимущества, присущие методу многоканального анализатора, включающие измерение всех фокусируемых частиц и чувствительность, свойственную методам регистрации отдельных частиц. Заметным недостатком этого метода является то, что работники лаборатории должны под микроскопом исследовать и считать треки.

Вероятно, самой главной причиной большого параметра разброса в α -спектрометрии является плохая подготовка проб. Выпаривание водных растворов почти всегда приводит к образованию комочков, следствием чего является избыточное поглощение в пробе. Поскольку разрешающая способность магнитного спектрометра может быть сделана очень хорошей, небольшие утолщения могут заметно увеличить разброс. Азаро и др. [91] заметили, что толщина пробы не должна превосходить 2 мкг/см^2 (приблизительно 0,02% пробега), чтобы разрешающая способность не зависела от толщины пробы; правда, хорошее разрешение может быть получено и при 10 мкг/см^2 . Наилучшие пробы получались путем возгонки (стр. 573 и сл.) или путем собирания ядер отдачи, если измерялись продукты распада α -активных ядер (см. примечание 2 на стр. 503).

При исследовании тонкой структуры с небольшим выходом приходится пренебрегать разрешающей способностью в связи с малым геометрическим коэффициентом магнитных спектрометров и необходимостью ограничивать толщину пробы для достижения большой разрешающей способности. Интенсивность, получаемая у детектора, может быть повышена путем увеличения или активности пробы или геометрического коэффициента (отверстие или щель), что в обоих случаях приводит к уменьшению разрешающей способности.

В табл. 108 приведены параметры разброса для ряда α -спектрометров, описанных в литературе. Они были оценены путем измерения на опубликованных кривых половины ширины при значении ординаты равной $1/e$ высоты пика; из-за асимметрии пиков они являются лишь приближенной мерой разрешающей способности (стр. 545 и сл.). Так как почти все факторы разброса приводят к уменьшению энергии (поглощение в пробе, рассеяние и т. д.), асимметрия обнаруживается в виде хвоста со стороны меньших энергий, который может простираться в довольно большой области энергии. Поэтому тонкая структура у большого пика со стороны меньших энергий обнаруживается с меньшей чувствительностью, чем со стороны больших энергий.

Сравнение приборов, предназначенных для измерения энергий α -частиц. Для измерения энергий α -частиц и числа частиц той или иной энергии наибольшее значение имеют: 1) магнитный α -спектрометр, 2) камера пробега с малым геометрическим коэффициентом (включая и дифференциальную камеру) и 3) камера общей ионизации со схемой для анализа импульсов. В табл. 108 эти приборы классифицированы в соответствии с наиболее важными факторами, определяющими точность измерения, а также с геометрическим коэффициентом, разрешающей способностью и удобством измерения большого числа проб.

Магнитный спектрометр применяется главным образом для точного измерения энергий или распределения по энергиям α -частиц, испускаемых каким-либо определенным радиоактивным веществом или смесью радиоактивных веществ. Его разрешающая способность является наилучшей среди приборов, предназначенных для измерения энергии α -частиц. Его применение ограничивается тем, что при работе требуются сравнительно большие активности или продолжительные измерения, а также

трудностью приготовления хороших проб и сложностью изготовления и эксплуатации значительной части оборудования.

Дифференциальная камера пробегов имеет немного лучший геометрический коэффициент, более проста в изготовлении и в эксплуатации. Геометрический коэффициент еще достаточно мал, а поэтому для этой камеры требуются значительные активности. Разрешающая способность камеры заметно хуже, чем у магнитных спектрометров из-за разброса по пробегам и из-за конечной ее глубины, необходимой для обеспечения достаточной скорости счета. В пределах, накладываемых разбросом, дифференциальной камерой можно измерять энергии α -частиц с значительной точностью, поскольку измерение, в первую очередь, определяется точностью микрометрического винта. Однако этот метод во многих отношениях хуже, чем метод общей ионизации.

Метод поглощения фольгами при 50%-ной геометрии требует небольших активностей для измерения энергии α -частиц. Этот метод дает небольшое разрешение и ограниченную точность, но он полезен тогда, когда другие методы с большими геометрическими коэффициентами неприменимы.

Метод общей ионизации, в особенности когда он применяется в сочетании с многоканальным анализатором импульсов, является очень полезным методом для измерения энергий α -частиц. Его можно применять при 50%-ной геометрии, он дает умеренную точность и хорошее разрешение.

АНАЛИЗ ДЕЛЯЩИХСЯ ИЗОТОПОВ ПО СЧЕТУ ДЕЛЕНИЙ

Счет делений для аналитических целей применялся для нуклидов с большим поперечным сечением деления на тепловых нейтронах, например U^{233} , Pu^{239} и U^{235} , и нуклидов со сравнительно коротким периодом полураспада по отношению к самопроизвольному делению. Анализ таких нуклидов по энергии α -частиц или методом счета иногда оказывался невозможным либо из-за малых количеств вещества, либо из-за наличия мешающих активностей. Например, два химически неразделимых изотопа, у которых энергии α -частиц перекрываются, не могут быть определены по анализу импульсов (в импульсном анализаторе). В этих случаях анализ при помощи деления, возбуждаемого нейтронами, может оказаться чувствительным и легким средством измерения содержания интересующих нас нуклидов. Методы, применяемые для анализа по измерениям деления, конечно, те же, что и методы измерения эффективных поперечных сечений деления или периодов полураспада для самопроизвольного деления; единственная разница заключается в направленности.

Сходство с α -счетом. Счетчики деления являются обычно импульсными ионизационными камерами*, в основном похожими на те, которые применяются для α -счета. Вследствие меньших пробегов осколков деления можно строить камеры деления меньших размеров, чем α -счетчики, что значительно способствует уменьшению фона и «роя электронов», поскольку уменьшается количество конструктивного материала. Вследствие того что осколок деления создает во много раз большую ионизацию, чем α -частица, осколки деления можно измерять на фоне большого числа α -частиц, аналогично тому, как α -частицы можно измерять при наличии большого числа β -частиц.

Разрешающая способность счетчиков деления, а следовательно, и допускаемая α -активность могут быть значительно улучшены путем

* Отношение сигнала к шуму для осколков деления так велико, что, как правило, внутреннего усиления не требуется.

собираания электронов в газе, где не образуется отрицательных ионов. Методы и усилители очень похожи на те, что применяются при α -счете.

Анализ по измерению деления является методом суммарного определения. До сих пор еще не разработано методов, которые давали бы возможность различать делящиеся изотопы, хотя это вообще возможно, например, по анализу энергии импульсов деления или путем определения отношения числа делений на тепловых и на резонансных нейтронах.

Анализ по самопроизвольному делению. Поскольку известные до сих пор ядра обладают большими периодами полураспада для самопроизвольного деления [137—141] измерение последнего производится при небольшой скорости счета (от 10 имп/час до 1 имп/месяц), поэтому основное требование, предъявляемое к прибору, заключается в большой надежности и абсолютном отсутствии ложных импульсов, связанных с электрическими возмущениями или наложением α -импульсов. Наиболее простой прибор, предназначенный для этой цели, имеет небольшую камеру и усилительную схему, питаемую батареями, во избежание наводок со стороны сети 110 в. Если α -активность очень велика и наложение импульсов представляет серьезную проблему, измерения легче провести в газовой электронно-импульсной камере, [137]. Применение двух концентрических экранов вокруг камеры, защита от нейтронов, экранировка батарей и контуров очень сильно помогают в избавлении от электрических возмущений.

Анализ по измерению самопроизвольного деления оказался полезным для тех ядер, у которых сравнительно небольшой период полураспада по отношению к самопроизвольному делению. При таком анализе требуются, во-первых, достаточная гарантия (по произведенному химическому отделению, по определению энергии α -частиц, по масс-спектрометрическому анализу или по истории изготовления пробы) отсутствия в сравнимых количествах других активностей, способных к самопроизвольному делению, и, во-вторых, чтобы имелся эталон с известным количеством этого изотопа или чтобы период полураспада самопроизвольного деления был определен независимым измерением. Соотношение между измеренной активностью и количеством вещества (см. также уравнение 2) может быть выражено следующим образом:

$$f = \frac{a \cdot 0,693}{\tau},$$

где f — скорость деления, a — число атомов делящегося изотопа, τ — период полураспада самопроизвольного деления.

Анализ по делению, возбужденному нейтронами. Так же как и в случае анализа по самопроизвольному делению, при анализе по делению, возбужденному нейтронами, требуется гарантия изотопической чистоты. Кроме того, необходимо либо иметь эталон с известным количеством данного изотопа, либо определить нейтронный поток и эффективное поперечное сечение деления независимыми измерениями. Соотношение активности деления с количеством вещества следующее:

$$f = a \sigma n v,$$

где σ — эффективное поперечное сечение деления, а $n v$ — нейтронный поток.

Применение эталона с известным количеством атомов делящегося изотопа, по существу, является определением произведения эффективного поперечного сечения деления на нейтронный поток.

Анализ путем измерения деления на тепловых нейтронах обладает большой чувствительностью. При наибольших достигаемых чувствительностях скорость счета делений на медленных нейтронах в пробах с деля-

щимися изотопами во много раз превосходит скорость счета, которая может быть получена в α -счетчиках.

К числу основных проблем, возникающих при анализе по измерениям деления на тепловых нейтронах, относятся: 1) большое число малых импульсов, появляющихся за счет реакции (n, γ) и, возможно, (n, p) * с веществами, из которых изготовлена камера; 2) большое число импульсов в связи с наличием большого числа α -частиц (за счет наложения как этих, так и указанных выше импульсов могут возникать ложные импульсы деления); 3) эталонирование нейтронного потока; 4) влияние на нейтронный поток сильно поглощающих веществ в пробе или вблизи нее; 5) самопоглощение в пробе; 6) фон за счет природных загрязнений ураном; 7) зависимость чувствительности от нейтронного потока; 8) опасность облучения персонала в связи с активацией, возбужденной в материалах конструкции.

Анализ по счету делений можно производить с постоянным источником нейтронов почти любого вида (например, радиобериллиевый). Однако чувствительность во много раз повышается, если в качестве источника нейтронов использовать ядерный реактор (например аргонский реактор на тяжелой воде). Методы, описанные здесь, были разработаны при использовании этого реактора [142].

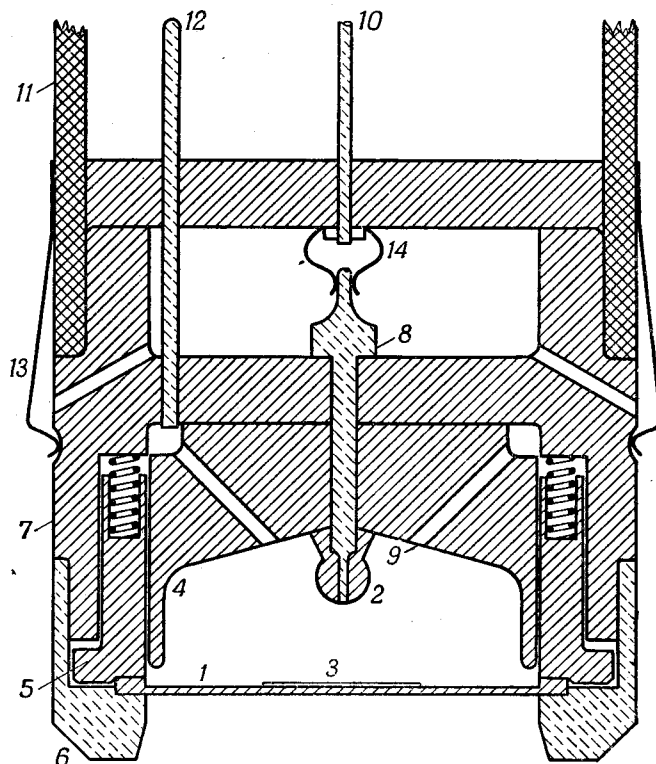
Счетчики деления, применявшиеся у этого реактора, являлись большей частью электронно-импульсными камерами. Чтобы измерения могли производиться на фоне больших α -, β - и γ -активностей, которые могут быть в камере при измерении числа делений, как камера, так и усилительная схема должны обладать большим разрешением. На рис. 107 показана камера такого счетчика [142], которая может работать при протекании аргона или смеси аргона с углекислым газом. Когда эта камера вводится в тепловую колонну реактора на тяжелой воде, электроны за счет реакции (n, γ) на материалах камеры вызывают большую ионизацию. В электронно-импульсной камере допускается большая ионизация, но когда она находится в реакторе, то в ней возникают столь большие количества электронов, что камера должна обладать очень большой разрешающей способностью. Если камера типа, показанного на рис. 107, изготовлена из алюминия, имеющего среди металлов, применяемых обычно для изготовления камер, один из наименьших поперечников для реакции (n, γ) , то наибольший допустимый нейтронный поток равен $4 \cdot 10^9$ нейтронов на 1 см^2 в 1 сек., что ниже максимального возможного потока в тепловой колонне. Показано, что если камеру переделать так, чтобы все ее детали состояли из люцита, число электронов за счет реакции (n, γ) значительно уменьшается, вследствие чего нейтронный поток может быть увеличен в 20 раз ($8 \cdot 10^{10}$ нейтронов на 1 см^2 в 1 сек.). Если нужно производить счет в еще более сильных потоках, требуется новое устройство; вероятно, люцит можно заменить материалом с еще меньшим поперечником, таким, как у бериллия.

Малая ширина импульсов у камеры деления дает возможность допускать большие α - и β -активности. Верхняя граница лежит в пределах от 10^8 до 10^9 α -импульсов в 1 мин.

Другой серьезной причиной фона или паразитного излучения, возбуждаемого нейтронами, является бор, который осаждается совместно с материалом пробы. Источником бора является аппаратура из стекла пирекс, которая применяется при химическом разделении. Операции, связанные с применением фторидов, особенно благоприятны для растворе-

* Быстрые протоны могут испускаться из водородсодержащих изоляторов и других веществ, если нейтроны полностью не замедлены.

ния поверхности стекла, что приводит к загрязнению бором. Бор является неприятной примесью еще и потому, что у него большое поперечное сечение, сравнимое с поперечными сечениями деления, и, когда он присут-



Р и с. 107. Камера делений, применявшаяся на аргонском реакторе.

Камера изготовлена в виде блока, который легко снять и заменить в случае загрязнения. Части, обозначенные 10, 11, 12, 13 и 14, представляют собой постоянные части аппарата; остальные части, связанные с секцией 7 — легкоудаляемую камеру. Электрические контакты осуществляются при помощи пружин 13 и 14. Диаметр всей камеры равен 50 мм.

1 — люцитовый диск с выемкой, вся поверхность которого была покрыта серебряной краской (за исключением места для подложки), служил заземленным электродом; 2 — люцитовый шарик, покрытый серебряной краской и соединенный с 8, являлся собирающим положительным электродом высокого напряжения; 3 — подложка (платина или позолоченная платина толщиной 0,05 мм), приклеенная к люцитовому диску люцитовым клеем; 4 — люцитовый изолятор и распределитель газа; 5 — подвижной кусок люцита; 6 — алюминиевая полочка (радиально несимметричная), жестко скрепляющая диск для пробы с пружинящим люцитом. Для введения пробы диск вдвигается перпендикулярно к плоскости чертежа; 7 — люцитовый корпус камеры, покрытый снаружи серебряной краской и заземленный; служит экраном для камеры; 9 — распределительный газовый канал для аргона (один из четырех); 10 — к источнику высокого напряжения через большое сопротивление и к сетке лампы усилителя через конденсатор; 11 — бакелитовый футляр для выносного блока усилителя; для экранировки покрыт серебряной краской.

Пробы вводятся в камеру при помощи приспособления с большой рукояткой, которое перемещается между двумя кусками алюминия 6, перпендикулярно к плоскости чертежа. Аргон выходит из камеры через ряд желобков на нижней поверхности 5. Проводник 10 проходит через концентрическую бакелитовую трубку (не показана), покрытую серебряной краской. Эта трубка связана непосредственно с источником высокого напряжения. Таким образом, в результате устранения поля у проводника 10 предотвращается собирание электронов (что может давать импульсы).

ствует, его концентрация оказывается обычно во много раз больше концентрации самого делящегося изотопа. Кроме того, за счет бора появляются тяжелые частицы, которые полностью поглощаются в камере *. Нежелательно также, когда происходит сосаждение других веществ с большим эффективным поперечным сечением захвата; однако они

* $B^{10} + n \rightarrow \alpha + Li^7 + 2,8 \text{ Мэв}$; освобождаемая энергия распределяется между этими частицами.

вызывают лишь реакции (n, γ), а, поскольку вероятность ионизации в камере за счет γ -лучей значительно меньше, то и вызываемый ими эффект также меньше.

Для измерения содержания в пробе каких-либо определенных делящихся ядер нужно по числу актов деления в минуту подсчитать число атомов данного изотопа в пробе. Этот пересчет можно сделать, если известен нейтронный поток и эффективное поперечное сечение. Однако проще сравнивать неизвестную пробу с эталоном, содержащим известное количество того же самого делящегося изотопа. Поскольку в каком-нибудь заданном месте в реакторе нейтронный поток может изменяться во времени, нужно измерять пробу и эталон попеременно. Камера, изображенная на рис. 107, устроена так, что пробу можно просто выдвигать. Эта операция быстрая, поскольку камера невелика и в течение нескольких секунд ее можно промыть аргоном.

Метод попеременного измерения проб и эталона увеличивает достижимую точность. Однако очень важно, чтобы каждый раз камера возвращалась на то же самое место, поскольку нейтронный поток зависит от ее положения. При работе с одной камерой ее положение должно тщательно проверяться.

Значимость этого вопроса, так же как и других, была сведена к минимуму применением двух одинаковых камер, расположенных одна над другой при фиксированном взаимном расположении. В одной камере находится измеряемая проба, а в другой — эталон, служащий монитором. Хотя эти две камеры обычно не дают одинакового числа отсчетов с одним и тем же образцом, отношение скоростей счета остается достаточно постоянным. Для измерений пользовались двумя методами. В первом методе исследуемую пробу помещают в счетчик I, а эталон — в счетчик II, затем их меняют в камерах местами. В результате этой замены исключается различие нейтронных потоков в обоих детекторах. Во втором методе в камере II все время в качестве монитора находится третий препарат; как эталон, так и исследуемые образцы для измерения помещают в счетчик I и определяют отношение скоростей счета к скорости счета монитора. Результаты обоих методов совпадают. Поскольку во втором методе требуется лишь одна замена проб на измерение, а не две, его чаще применяют. Уменьшение количества вещества в пробах, с которыми работают, дает определенные преимущества ввиду опасности облучения. Основным предположением, которое делается в обоих методах, является то, что отношение потоков в обеих камерах остается постоянным независимо от мощности, развиваемой реактором, и от небольших изменений положения камер в тепловой колонне. Метод двояной камеры имеет большие преимущества по сравнению с методом одинарной камеры (с многократными заменами пробы и эталона) в отношении уменьшения ошибок за счет недостаточной воспроизводимости геометрических условий и за счет вариации нейтронного потока во времени. Точность измерений соответственно возрастает. Определение числа импульсов по сравнению с эталоном можно воспроизвести с точностью лучшей чем 0,5%; при достаточной тщательности измерений можно довести воспроизводимость до 0,1%.

Воспроизводимость нейтронного потока зависит не только от мощности реактора и положения камер, но также от наличия веществ, сильно поглощающих нейтроны. В этом отношении особенно неприятным является слой кадмия, поскольку он полностью поглощает попадающие на него нейтроны и таким образом заметно нарушает распределение нейтронного потока в близ находящемся пространстве. Вблизи кадмия изменение потока в зависимости от положения оказывается очень большим, поэтому небольшое изменение расстояния от кадмия вызывает значи-

тельное изменение потока; на некотором расстоянии эти изменения потока становятся значительно меньшими. По соображениям, изложенным ниже, усилитель покрывается листовым кадмием и устанавливается на расстоянии по крайней мере 25 см от проб, чтобы поток не зависел от небольших относительных смещений положения пробы. Эта независимость необходима потому, что трудно изготовить пробы с совершенно одинаковым распределением вещества по подложке.

Подложки поглощают нейтроны и могут понизить поток на несколько процентов. Материалом, применяемым для нанесения проб, обычно служит платина (часто в сплаве с некоторым количеством иридия). Хотя у обоих элементов довольно большие поперечные сечения, для этой цели используются все же они, а не вещества с меньшим поперечным сечением (например, алюминий) вследствие их большой химической устойчивости и удобства прокаливании при приготовлении проб. Для обеспечения однородности уменьшения потока при любых пробах очень важно, чтобы для всех проб подложки изготавливались одинаковой толщины и из одинакового материала; для очень точных измерений подложки, используемые в одном эксперименте, вырезаются из одного листа. Подложка должна быть возможно более тонкой и вместе с тем оставаться плоской, на ней не должно быть изгибов или складок, которые могли бы вызвать заметное самопоглощение в пробе. Употребляются пластинки толщиной от 0,05 до 0,125 мм. Другая причина, по которой нужно избегать применения толстых подложек, заключается в том, что добавочное количество поглощающего вещества вносит свой вклад в электронный фон в результате реакций (n, γ), а также увеличивает опасность облучения при работе с подложками после измерения. Заметные количества веществ с большим поперечным сечением, соосажденных совместно с делящимся веществом, также могут снизить поток. Изменение этого снижения потока от пробы к пробе, конечно, будет источником ошибок.

Самопоглощение в пробе имеет большое значение при измерении числа делений, поскольку осколки имеют небольшие пробеги. Если это возможно, пробы нужно наносить электролизом, возгонкой или из органических растворителей (стр. 568 и сл.). У тонкой пробы наблюдается относительно горизонтальное плато по усилению, в то время как у толстой пробы получается очень крутое плато, причем много актов деления вовсе не сосчитывается. Измерения толстых проб дают заниженные результаты и полезны, главным образом, для получения качественных или полуколичественных результатов.

Главное ограничение чувствительности при измерении числа делений определяется естественным фоном скорости деления за счет примеси урана. Например, при довольно большой плотности потока нейтронов алюминиевая камера имеет фон 200 делений в 1 мин. Химический анализ алюминия этой марки (2 S) показал содержание урана 0,0001%, что как раз достаточно для объяснения такого фона (показано, что один из видов технического аквадага содержит $10^{-6}\%$ урана). Поскольку было установлено, что люцит содержит лишь $2 \cdot 10^{-7}\%$ урана, он является хорошим материалом для изготовления камер. Однако для электродов нужны проводящие материалы. Для этой цели оказалась полезной серебряная краска (серебряный состав № 4817 электрохимического отделения фирмы Дюпон) с небольшим фоном. Даже в платине, применяемой для нанесения проб, иногда находили слишком большое содержание урана. Платиновые пластинки покрывали золотом, которое химически очищали от урана. С такими позолоченными пластинками и люцитовыми камерами, покрытыми серебряной краской, удавалось снизить фон до 35 делений в

минуту в максимальном потоке тепловой колонны ($8 \cdot 10^{10}$). Остающийся фон, повидимому, нужно отнести за счет серебряной краски и люцита.

Необходимость частой замены проб вынуждает оператора часто приближаться к камере. Поскольку в реакторе камера сильно активизируется, необходимо свести к минимуму облучение оператора. Для этого имеется два метода: во-первых, замену проб можно производить захватами с длинными ручками и, во-вторых, где это только возможно, следует заменять алюминий и другие металлы люцитом или бакелитом, которые активизируются значительно меньше, чем металлы. Поскольку производить исправления в усилителе после того, как он становится радиоактивным, опасно, там, где это возможно, для предохранения усилителя от активации применяют кадмиевую экранировку (например, вокруг усилителя и медных подводящих проводов). Имеются также некоторые доказательства, что электронные лампы, ставшие слишком радиоактивными, приходят в негодность и подлежат замене. Во время операции смен проб вся камера должна быть сильно экранирована свинцом; слегка выделяется лишь передний край. Замена проб производится при помощи держателя с длинной рукояткой. Даже при этих условиях облучение оказывается сравнительно большим. Чтобы не выйти за пределы рекомендуемой дневной предельно допустимой дозы в день можно измерять не больше 5—20 проб. По этой причине счетчики, предназначенные для работы в значительно больших потоках, требуют полной переделки; для них нужны материалы с меньшими поперечными сечениями, а также лучшие системы для смены проб.

Имеются ядерные пластинки [166], очень чувствительные к осколкам деления, но не дающие заметных треков при прохождении α -, β - и γ -лучей, а также нейтронов. Однако избыток указанных излучений создает мутный фон, в котором нельзя различить треки осколков. Эти пластинки применяли для счета делений, причем исследуемое вещество вводили в состав эмульсии и подвергали нейтронному облучению (например, в реакторе) вместе с пластинками, содержащими введенный в них уран, служившими монитором нейтронного потока. Их применяли также для измерения самопроизвольного деления. Основным преимуществом метода эмульсии является простота аппаратуры, а также то, что по этому методу можно применять относительно большие количества исследуемого вещества, чем те, с которыми работают в счетчиках. Недостатки его те же, что были описаны выше (стр. 529 и 545).

ПОДГОТОВКА ПРОБ

Для измерения количества радиоактивного изотопа как по α -излучению, так и по делению активное вещество нужно обычно наносить в виде тонкого слоя, гладко распределенного на поверхности подложки. Нанесение производится одними и теми же методами независимо от того, нужна ли проба для счета α -частиц, или для измерения энергии α -частиц, или для измерения числа делений, хотя для последних двух видов измерений нужны пробы лучшего качества, чем для простого α -счета. Эти различия были рассмотрены в предыдущих разделах.

Для подготовки проб применяли ряд методов [143—146]. Выбор метода для какой-либо определенной пробы является компромиссом между желанием количественно нанести активность и желанием получить тонкую гладкую пробу. Применяемые методы включают выпаривание растворов, осаждение и распределение солей носителя, электроосаждение и возгонку.

Первые три метода требуют особой обработки пластинок до нанесения, в противном случае жировые или масляные слои будут мешать хорошему распределению и осаждению. После первоначальной промывки в воде и органических растворителях требуется окончательная очистка. Наилучшим методом является нагрев пластинок до темнокрасного каления, чтобы сжечь все органические вещества. Это можно сделать лишь с немногими материалами, такими, как платина или кварц. При нагревании других веществ, таких, как алюминий, стеллит, нержавеющая сталь и бериллий, есть опасность, что они расплавятся, окислятся или покоробятся, поэтому их надо очищать органическими растворителями большой чистоты. Большинство органических растворителей, если только их не подвергать специальной очистке, после испарения оставляют некоторый осадок. Эти осадки мешают равномерному отложению.

Для большинства экспериментов применяются тонкие платиновые диски. Платина обладает многими качествами, полезными для этой цели. Она обладает химической устойчивостью практически ко всем корродирующим растворам и может быть нагрета до высокой температуры без окисления. Для точных измерений пластинка не должна иметь никаких углублений, она должна быть плоской и гладкой, т. е. на ней не должно быть никаких царапин. Гладкий материал может быть получен от поставщика, если оговорить тщательность прокатки и транспортировки. Чтобы обеспечить плоскость, необходимо высекать диск путем штамповки в вырубном прессе [143]. Стоимость материала диктует применение тонких пластинок; обычно применяются пластинки 0,05 мм, но они легко гнутся и коробятся. Пластины толщиной 0,125 мм считаются обычно более подходящими.

Стеллит (сплав хрома, кобальта и вольфрама) — очень твердый металл, поддающийся зеркальной полировке. Он особенно полезен, если нужно изготовить пробу электроосаждением на очень гладкой полированной поверхности. Если нужна очень гладкая поверхность, а металл для электроосаждения не нужен, полезно применять полированный кварц или стекло пирекс, поскольку в них α -частицы слабо рассеиваются.

Метод выпаривания раствора. Если количество посторонних твердых веществ в растворе достаточно мало, пробы можно изготовить выпариванием аликвотной части раствора. Этот метод весьма пригоден и может давать очень точные результаты.

Для удобства выпаривания аликвотная часть жидкости, наносимая на пробу, как правило, ограничивается по количеству от 1 до 500 мкл и может измеряться либо по объему, либо взвешиванием. Объемный отбор аликвот осуществляется при помощи калиброванных микропипеток со шприцевой регулировкой [143, 146]. Весовой отбор осуществляется либо при помощи микровесовой бюретки, либо непосредственным взвешиванием отобранного аликвота [144, 145]. Аликвотные части, взятые объемным методом, как правило, не воспроизводятся лучше, чем с точностью 0,2—0,5%. Весовые аликвоты хотя и требуют больше труда, но дают значительно большую точность (вероятно, лучше чем 0,02%).

После того как на подложку (обычно из стекла, нержавеющей стали или платины) точно нанесена аликвотная часть раствора, ее выпаривают досуха при помощи нагревательной лампы. Для того чтобы предохранить раствор от растекания, на край пластинки можно нанести запирающее кольцо из лака или вазелина. Для этой цели можно также сделать специальное устройство для нагревания края подложки [143, 145, 146].

Хотя размеры поверхности, покрываемой веществом пробы (точнее, поверхности не покрываемой ею), можно регулировать, ограничивая размер капелек или окружая пробу нерастворимым твердым веществом, все

же трудно контролировать распределение вещества внутри этой поверхности. Если требуется однородное распределение, нужно пользоваться другими методами. Если даже аликвотная проба содержит незначительное количество твердого вещества, это твердое вещество может послужить причиной серьезных ошибок, связанных с самопоглощением. Эти ошибки являются следствием неравномерного испарения раствора, оставляющего небольшие грядки или комочки твердого вещества, достаточно толстые, чтобы вызвать заметное самопоглощение.

Эти ошибки можно уменьшить, если взять настолько малое количество нелетучего твердого вещества в пробе, чтобы оно не мешало счету при распределении его по большей части поверхности подложки. Можно воспользоваться распределяющими агентами, например тетраэтиленгликолем (ТЭГ), с тем чтобы испарение происходило не из капли, а из пленки. Метод распределения при помощи тетраэтиленгликоля широко применялся для приготовления хороших проб урана и с несколько меньшим успехом — для приготовления проб тория, протактиния, нептуния и плутония. Такие пробы можно успешно приготовить с такими большими количествами твердого вещества [143, 146], что даже самое незначительное образование комков привело бы к большим ошибкам из-за самопоглощения.

Вещества, подлежащие исследованию, часто находятся в растворах, содержащих другие α -активные элементы или большие количества посторонних нелетучих солей (или то и другое вместе). До измерения α -активности или деления нужно отделять активное вещество от посторонних солей. Часто желательно также освободиться от других α -активных элементов. Для количественного отделения от ряда элементов успешно применялись метод экстракции и метод ионообменных смол (см. гл. 15 и литературу [74, 75, 147 и 148]). Эти методы являются лучшими, поскольку они обеспечивают получение растворов, по существу, свободных от посторонних твердых веществ и других α -излучателей и в которых остается вся или почти вся интересующая исследователя активность.

Если количественное отделение осуществить нелегко, отделение методом экстракции и на ионнообменной смоле может быть все же полезным в тех случаях, где чистота пробы важнее количественного определения. Даже в таких случаях можно произвести анализ, если есть возможность оценить химический выход при процессе отделения. Для этой цели можно воспользоваться индикатором того же самого элемента; его анализируют по электронной активности, если он является β -излучателем, или по разрешимой α -энергии, если он представляет собой α -излучатель (см. стр. 545, а также [103]).

Если применена экстракция, то выпаривание прямо из органического растворителя часто дает очень чистые пробы, которые не получаются из водных или кислотных растворов. Это обстоятельство является следствием того, что: 1) растворители обычно плохо растворяют или экстрагируют загрязнения, имеющиеся в воде или в кислотных растворах; 2) органические загрязнения растворителей, как правило, горючи и 3) из-за небольшого поверхностного натяжения особенно при нагревании растворители часто выпариваются в виде пленок и не собираются в капельки. Последнее свойство затрудняет процесс нанесения, потому что имеется большое стремление к растеканию до краев подложки. Чтобы избежать эту трудность, можно ограничивать размер капли и подогревать края подложки.

Если только применим метод выпаривания аликвотной части, то он является наилучшим для приготовления проб, предназначенных для

α -счета. Если можно приготовить тонкие гладкие пробы, этот метод очень удобен и может быть использован для точных количественных анализов.

Если нужны толстые покрытия из активного материала и количественный перенос не имеет значения, активность может быть намазана на подложку [146, 175, 176]. Для этого используется разбавленный органический раствор, и каждый раз небольшая доля из всего количества наносится кисточкой на поверхность. После нанесения растворитель выпаривают, а остаток затем прокалывают или нагревают до высокой температуры для химического перевода активного вещества в нерастворимую форму. Накладывают слой за слоем, пока не достигается нужная толщина. Таким путем количественно трудно переносить активность, так как часть ее остается на кисточке, но, если химический состав соединения известен, нанесенное количество можно определить взвешиванием. При наложении большого числа слоев осадок можно сделать вполне однородным. Для улучшения однородности применяют растворы, содержащие небольшие количества лака*. Полученные таким образом пластинки должны быть прокалены при высокой температуре для удаления последних остатков лака. Применяют также растворы в амилацетате со спиртом или в одном спирте; прокалывание не вызывает затруднений, но при этом получается меньшая однородность распределения. Самопоглощение в приготовленных таким образом толстых слоях настолько велико, что количественные измерения можно производить лишь в счетчиках с малыми геометрическими коэффициентами.

Осаждение носителя и его распределение. В растворах, содержащих большие количества посторонних солей или других α -активных элементов (или того и другого вместе), методы экстракции и ионного обмена могут оказаться неэффективными или трудно выполнимыми (притом с весьма малым количественным выходом из-за присутствия мешающих ионов). В таких случаях исследуемый активный изотоп может быть осажден совместно с соответствующим носителем (например, радий захватывается при осаждении сульфата бария).

Если методом экстракции (или каким-либо другим методом) получены достаточно чистые растворы, пробы, приготовленные выпариванием раствора, обычно применяются для количественного анализа по α -счету. Если активность захватывается носителем и осадок получается однородным, его переносят микропипеткой на пластинку для пробы и ровно распределяют микрошпателем.

Этот метод сам по себе менее точен, чем метод отбора аликвотной части и выпаривания, потому что практически все носители какую-то часть активности оставляют в растворе. Очень редко в осадок уходит более 99% активности. Обычно требуется значительное количество носителя (практически 0,3 мг), и такие осадки трудно распределить достаточно ровно, чтобы свести к минимуму потери из-за самопоглощения. Несмотря на эти ограничения, метод носителей широко применяется вследствие его простоты, удобства и хороших количественных результатов.

При кристаллическом осадке в некоторых случаях, если дать возможность кристаллам осаждаться из раствора на подложку, можно получить сравнительно ровные слои [143, 146, 166, 177, 178]. Раствор заливают в стеклянный цилиндр, непрочный приклеенный к подложке. После окончания осаждения жидкость сливают (или выпаривают), а цилиндр удаляют. Эта же методика применяется для веществ, связанных в агре-

* Наиболее широко применяют цапон-лак.

гаты; их превращают измельчением в тонкие частицы и взвешивают в жидкости. Этот метод можно применять при таких обстоятельствах, когда общее количество вещества настолько велико, что образование комочков привело бы к недопустимому уменьшению эффективности счета. Таким образом обычно получают толстые пробы, так что потери в счетчиках с 2π -геометрией могут оказаться весьма существенными; чтобы исключить потери на самопоглощение, приходится прибегать к уменьшению геометрического коэффициента. Из-за различия в размерах частиц не всегда удается достигнуть полного осаждения, чем затрудняется количественный перенос. Однако, если состав осадка известен, химический выход можно определить взвешиванием осажденного вещества.

Некоторые соли носителей при нанесении на подложку плохо к ней пристаю. Иногда у носителя имеется тенденция шелушиться и отрываться, что приводит к некоторой потере активности. Недостаточное прилипание зависит от рода соли и от толщины пробы. Например, фторид лантана лучше пристает, чем сульфат бария. Тенденция к шелушению возрастает с увеличением толщины слоя, например, до величины свыше $0,3 \text{ мг/см}^2$. Использование плохо пристающих проб приводит к неточности анализа, но более серьезным следствием является загрязнение счетчиков, значительно повышающее их фон. Было показано [149], что очень тонкие слои коллодия ($25\text{—}50 \text{ мкг/см}^2$) могут служить в качестве эффективного связывающего вещества, причем за счет возросшего самопоглощения теряется лишь один процент в скорости счета. Коллодий применяется в виде капель 5%-ного раствора в метиловом спирте.

Электроосаждение. Двумя первыми методами трудно получить однородные слои, электроосаждение же тяжелых элементов оказалось достаточно удобным и быстрым методом получения очень гладких и тонких пленок активных изотопов, распределенных сравнительно однородно. Этот метод применялся для целого ряда элементов (урана, плутония, нептуния, полония, протактиния, тория, актиния, америция и кюрия), а дальнейшие работы могут еще расширить область его применения.

Ряд веществ или ионов мешает электроосаждению, а поэтому этот метод не может быть универсальным; он применим лишь тогда, когда такие помехи отсутствуют. Кроме того, с данным радиоактивным элементом осаждаются посторонние вещества, например при некоторых методах платина растворяется на аноде и осаждается на катоде или после очистки хромовой смесью, хром осаждается из адсорбированной хромовой кислоты [146].

Уран, нептуний и плутоний осаждаются электролизом из шестивалентного состояния, но лишь уран можно осадить с выходом больше 99% [70, 146]. Такое полное нанесение может быть осуществлено лишь при отсутствии мешающих веществ. Наиболее важным применением метода электроосаждения является изготовление тонких пленок для определения энергии α -частиц или для анализа по делению. Для таких измерений очень часто нужно знать лишь относительное количество присутствующих изотопов. В этом случае количественное осаждение не является существенным.

Такие электроположительные элементы, как актиний, америций или кюрий, нельзя было получить электроосаждением из водных растворов. В Аргонской лаборатории [144] применялся метод нанесения этих элементов при низких плотностях тока из смеси ацетона с абсолютным спиртом. Этот метод не является количественным; выход колеблется в пределах 25—90%.

При электролизе подложка является катодом и должна поэтому быть металлической. Успешно применялись для этого платина, нержавеющая сталь, стеллит и монель-металл.

Возгонка. Лучшие пробы для α -измерений и для измерений деления получаются путем возгонки летучего соединения исследуемого элемента. Операция возгонки производится при высоком вакууме, а поэтому испаренные молекулы могут двигаться непосредственно от печи к мишени (подложке), без столкновения с посторонними газовыми молекулами. В некоторых методах мишень охлаждается на «охлаждательном пальце», обычно заполняемом смесью ацетона с сухим льдом или жидким воздухом.

Несколько таких методов нашло применение в Аргонской лаборатории. Одним из них является операция, проводимая при низкой температуре со сравнительно летучими соединениями ацетилацетоната [143, 146]. Другие методы, в которых используется ряд менее летучих соединений, являются высокотемпературными.

До сих пор в Аргонской лаборатории при низкотемпературном методе [143, 146] успешно применялись лишь ацетилацетонаты* урана и плутония. Эти ацетилацетонаты хорошо возгоняются при температуре около 150° и давлении меньшем чем 10^{-5} мм рт. ст. После возгонки соединение бромированием переводится в нелетучую форму и медленно прокаливается до окисла. Метод ограничен тем, что для приготовления ацетилацетоната требуется по крайней мере 50 мкг радиоактивного элемента [153]. С таким количеством оказалось возможным получить 50%-ный выход соединения, в то время как с меньшими количествами выход оказался значительно меньшим.

В одном из высокотемпературных методов подготовки проб был использован модифицированный аппарат для измерения пара методом эффузии [154—156]. Активное вещество испарялось из танталовой высокочастотной печи, вытекало через тонкое отверстие и осаждалось на мишени, охлаждаемой жидким азотом. Для уменьшения времени на подготовку пробы повышением температуры поддерживали сравнительно высокое давление пара в печи (и, следовательно, большую скорость эффузии). По этой причине мишень должна была находиться в положении с малым геометрическим коэффициентом, так как ее нельзя было достаточно хорошо охлаждать вблизи от печи. Этот метод применяли сначала для соединений плутония, причем наиболее полезными оказались галоидные соединения, хотя можно также пользоваться и окислами. Испарение лучше всего протекало при температурах, соответствовавших давлению паров соединения $0,05$ мм рт. ст., причем пробы PuF_3 получали при 1275° , PuCl_3 — при 900° и PuBr_3 — при 800° . Во избежание образования оксигалогенидов давление поддерживали на уровне 10^{-6} мм рт. ст. Можно было также применять окись плутония, хотя в этом случае нужна была более высокая температура. Геометрический коэффициент при этом достигал 17%, хотя, вероятно, он мог бы быть повышен до 40%, если бы температуру в печи понизить, а время эффузии — удлинить.

Применялся также другой высокотемпературный метод со значительно большим геометрическим коэффициентом. Охлаждаемую мишень

* Успешно были использованы лишь ацетилацетонаты урана и плутония; ацетилацетонаты других элементов, вероятно, могут также применяться с успехом. Ториевое соединение было получено и оказалось достаточно летучим (см. гл. 4), хотя оно не применялось для приготовления проб. Ввиду того что хорошие пробы были получены из ацетилацетонатов редких земель и из трехзамещенных фторпроизводных [150—152], вероятно, этот метод окажется успешным и для подобных редким землям актинидных элементов.

помещали как раз над отверстием соответствующим образом устроенной высокочастотной печи (например, танталовой). Эта печь была видоизменением прибора, описанного Эрви и Симпсоном [157]. В то время как печь, примененная для определения давления пара, имела очень небольшое отверстие для вытекания, отверстие в печи второго типа было сравнительно большим. Поскольку скорость испарения была заметной даже при сравнительно небольших давлениях пара, можно было работать при достаточно низких температурах, а поэтому мишень можно было поместить очень близко от отверстия печи. Помещение мишени достаточно близко к отверстию позволяет собрать почти 100% вещества, загруженного в тигель. Этим методом наносили плутоний, уран, радий, америций и кюрий. Можно воспользоваться любым соединением (в некоторых случаях даже металлом), если оно имеет достаточно большое давление паров при температурах, которые может выдержать печь. Этот метод можно распространить почти на любой элемент, так как, повидимому, у каждого элемента найдется хотя бы одно соединение с подходящим давлением пара.

При методе с малым отверстием в тигле находится значительно больше вещества по сравнению с тем, которое предназначается для нанесения на мишень. Чтобы нанести нужное количество, приходится по формуле истечения [154—156] и известному давлению пара вычислять необходимые температуры и время для такого нанесения. Чтобы можно было произвести такой расчет, количество вещества в печи должно быть достаточно для насыщения паром объема печи; оно обычно составляло по меньшей мере 30 *мкг*. Кроме того, нужно было контролировать температуру и время возгонки. Однако если из находящегося в тигле вещества хотят сделать одну пробу, такие количества, как 30 *мкг*, не нужны. Если из тигля испарить все вещество, то не требуется насыщения и можно воспользоваться количествами заметно меньшими чем 1 *мкг*. При этом нет надобности следить за температурой и временем возгонки; они должны быть лишь достаточно большими. Для печи с большим отверстием обычно применяется загрузка тигля только на одну пробу.

Метод загрузки печи только на одну пробу более употребителен, так как требует меньших количеств веществ, обладает большей эффективностью и не связан с контролем времени и температуры и необходимостью знать химический состав пробы и давление ее паров. Кроме того, поскольку этот метод эффективен при температурах, которым соответствуют совсем небольшие давления пара, его можно применить для окислов, которые весьма стойки. Следует отметить одно возможное применение метода с малым отверстием — для изготовления серии очень тонких гладких проб из одного и того же вещества, с тем чтобы в пробах находилось активное вещество в одинаковых количествах (или в известных соотношениях).

В высокотемпературном методе с использованием печи с большим отверстием заложены потенциальные возможности применения для количественного изготовления наилучших тонких и гладких проб. В печь можно ввести точно определенное количество подлежащего возгонке вещества и почти полностью возогнать его на мишень. Главным ограничением при этом является то, что небольшие количества вещества впитываются в тигель (около 1%); однако процент, вероятно, можно будет уменьшить в результате дальнейших исследований [158].

Применяется также значительно упрощенный вариант печи с большим отверстием. Печь состоит из ленты вольфрама с вдавленным углуб-

лением в центре, как это описано Стронгом [179]. Активность наносится в середину углубления и через ленту пропускается очень сильный мгновенный ток, поднимающий температуру до величины, достаточной для очень быстрого улетучивания вещества. В одном из таких устройств применяли ленты длиной 25 мм, шириной 4,7 мм и толщиной 0,125 мм с углублением 0,5 мм и диаметром почти 3 мм. Для мгновенного нагрева пропускали ток силой 30 а при напряжении в несколько вольт.

Чтобы удалить загрязнения и окислы, которые могли бы переходить с веществом пробы, ленту подвергали предварительному нагреву при более высоких температурах. Раствор, содержащий исследуемый материал, пипеткой переносили на донышко углубления и полностью высушивали при помощи инфракрасной нагревательной лампы. Эффективность переноса на мишень и однородность распределения оказывались значительно лучшими, если раствор покрывал не все углубление, а только его донышко. Это связано с тем, что боковые стенки углубления фокусируют молекулярный пучок, а поэтому лишь малая часть его уносится в сторону.

Поскольку многие вещества фактически обладают такой малой летучестью как очень стойкие окислы, то, как правило, требуются высокие температуры, часто превосходящие 2000°; нагрев для очистки ленты обычно доводится приблизительно до 2200°. Однако для некоторых очень стойких соединений требовалась температура 2500°. При помощи оптического пирометра производилась предварительная калибровка; при обычной работе удобнее пользоваться регулировкой силы тока. Как правило, при прогреве в течение 1 сек. улетучивание оказывается полным; лишь при больших количествах вещества оно происходит за несколько секунд, причем, чтобы определить конец испарения, за углублением можно следить визуально через стеклянный колпачок. Если прогрев затягивается, на мишень может осесть также вещество из ленты. В отличие от других методов возгонки все мишени, за исключением самых тонких, в охлаждении не нуждаются, потому что время подогрева настолько мало, что теплоемкости мишени достаточно, чтобы предохранить ее от избыточного повышения температуры.

Для мишени, представляющей пластинку размером 25 мм, помещенную на расстоянии 12,5 мм от ленты, найдено, что осадок вполне однороден, а эффективность нанесения достигает приблизительно 60%; при расстоянии равном 9 мм выход достигает 90%, но однородность немного ухудшается, а именно на внешних частях проба имеет меньшую плотность. При помощи покрытия с кольцевым вырезом можно получить вокруг пробы кайму, лишенную активности. Большая часть летучего вещества, не попадающего на подложку пробы, оседает на покрытии и на части окружающей подставку ленты и мишени стеклянной трубочки, служащей для предохранения вакуумной системы от загрязнения.

При помощи печи с большим отверстием типа Эрви и Симпсона [157] на мишени можно собрать почти 100% вещества; при методе ленты с углублением такой процент достигается труднее из-за худшей коллимации. Однако было предложено [69, 179] сочетать преимущества глубины печи с простотой нагрева на сопротивлении. Углубление в ленте делается в виде наперстка сгибанием танталовой полоски вокруг формы; нагревательную часть делают непроницаемой путем сварки. Поверхность ленты укрепляют вертикально, а часть с углублением — горизонтально.

Методы возгонки применялись главным образом для подготовки гладких однородно распределенных проб, а не для количественных аликвотных проб. Путем дальнейших исследований этот метод можно

приспособить для обычных измерений. Возгонкой пробы можно изготовить практически на материале любого типа, включая кварц, тонкие металлические фольги и фольги из пластмасс.

Главный недостаток метода высокотемпературной возгонки заключается в том, что требуется сложная аппаратура и большой опыт. Нужны хорошая вакуумная система и устройство для нагревания тиглей и пластинок до температуры выше 2000° . Хотя нагревание токами высокой частоты может быть заменено нагревом путем электронной бомбардировки [159] или нагревом на сопротивлениях, аппаратура все же очень сложна. За исключением тех случаев, когда легко получить летучие соединения, например, галогидные, обычно приходится возгонять окислы нагревом после выпаривания раствора; большинство солей при этом переходит в окислы. Поскольку окислы летучи лишь при очень высоких температурах, приходится испытывать трудности, связанные с возгонкой загрязнений из танталового или вольфрамового тигля; поэтому последние нужно предварительно прокалывать.

Сравнение методов подготовки проб. При выборе метода подготовки проб обычно стремятся либо обеспечить количественное осаждение, либо получение достаточно тонкого слоя. Чтобы качество проб соответствовало аналитическим задачам, нужно в разумных пределах удовлетворять тому и другому требованию. Для счета деления или анализа энергий α -частиц большое значение имеет толщина пробы, так как обычно при этом производятся относительные измерения. Так, анализ α -частиц по энергиям дает относительные количества α -частиц различных энергий, а общая активность измеряется обычными α -счетчиками. Если α -активность достаточна для измерения, то счет актов деления относят к единичному потоку и к одному α -импульсу, причем общая α -активность измеряется обычным α -счетчиком. Это не всегда возможно, поскольку счет делений удастся произвести на таких количествах вещества, которые совершенно недостаточны для α -счета *.

Наиболее точное количественное нанесение может быть произведено путем отбора аликвотной части взвешиванием, хотя объемный метод отбора аликвотной части также достаточно точен. Однако последний способ подготовки проб дает хорошие результаты лишь тогда, когда количество соли в растворе невелико. Методом экстракции или ионного обмена иногда можно почти количественно отделить активность от больших количеств посторонних солей, но часто эти методы оказываются неприменимыми или неточными. Если эти методы применимы, можно получить растворы, по существу, свободные от посторонних солей. Если же эти методы не применимы или потери слишком велики, активность может быть осаждена с соответствующей солью носителя. Хотя этот метод вследствие неполноты захвата и трудности нанесения гладкого слоя осадка обладает ограниченной точностью, его часто применяют, потому что он сравнительно прост и удобен. Однако пробы, содержащие носитель, нежелательны ни для анализа α -частиц по энергиям, ни для счета числа делений.

Нанесение некоторых элементов на металлические подложки можно производить электролитически. Полученные таким образом пробы обычно тонки и очень однородны. В отсутствие мешающих ионов осаждение иногда можно производить количественно. В Аргонской лаборатории этот метод обычно применяется не для количественного осаждения,

* Например, удельная активность U^{235} приблизительно равна 5000 распадов в 1 мин. на 1 мг, в то время как в потоке $8 \cdot 10^{10}$ нейтронов на 1 см^2 в 1 сек., 1 мг U^{235} будет давать около $5 \cdot 10^9$ актов деления в 1 мин.

а главным образом для подготовки проб к анализу α -частиц по энергиям или к определению числа делений. Хотя посторонние вещества часто осаждаются при этом вместе с активностью, повышая таким образом толщину слоя, количество отложенного вещества обычно достаточно мало, чтобы не вызвать никаких затруднений.

Возгонкой можно получить тонкий однородный слой на подложках любого вида, включая фольги. Этот метод до некоторой степени сложен, он требует хорошей вакуумной линии и (если не считать ограниченного по применению ацетилацетонатного метода) средств для нагрева до очень высокой температуры. Однако, судя по полученным результатам, в частности по улучшению разрешающей способности при измерении энергий α -частиц, во многих случаях эти усложнения полностью окупаются.

Однородное распределение активности по подложке обычно не играет большой роли, если отсутствуют местные утолщения. При некоторых обстоятельствах однородное распределение имеет большое значение, например в случае больших проб для счетчиков с промежуточной геометрией или для точного счета числа делений. Поскольку при счете числа делений нейтронный поток может быть не совсем однородным по отношению к пробе, для получения большой точности требуется либо однородное распределение, либо сосредоточение вещества на небольшой поверхности. Выпаривание водных растворов, как правило, дает неоднородное распределение; выпаривание органических растворителей часто дает достаточно хорошую однородность. Там, где можно применять тетраэтиленгликоль (ТЭГ), он очень способствует получению при выпаривании однородного осадка. Хотя наилучшая однородность достигается электроотложением или возгонкой, эти методы, как правило, не применимы для количественного нанесения, за исключением электроосаждения урана.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Формирование импульсов в ионизационной камере и дифференциация импульсов. Образование большей части ионов при прохождении α -частицы происходит в очень короткий промежуток времени (менее чем 10^{-10} сек.) *. Электрический импульс, полученный за счет ионов, собранных в газе, по своему характеру зависит 1) от электрического поля (величины и пространственного распределения) между электродами, 2) от природы, давления и чистоты газа и 3) от усилителя (и связанных с ним емкостей), на который подается импульс. Как только ионы образуются, они отделяются и движутся по направлению к электродам, возбуждая на них электрические заряды. Система электродов вследствие своей емкости накапливает этот заряд, а затем разряжается по экспоненциальному закону через сопротивление или лампу. Изменение заряда на электродах приводит к изменению напряжения, которое называется «импульсом» (рис. 108).

Форма импульса после выхода из импульсной камеры зависит лишь 1) от величины собранного заряда и характера процесса собирания и 2) от емкости камеры C (и присоединенного контура) и значения эффективного сопротивления R , по которому происходит разряд емкости. Удобнее разделить импульс на две части: 1) нарастание, в течение которого заряды собираются, и 2) затухание, в течение которого емкость разряжается (рис. 108). Под временем нарастания подразумевается время,

* Значение неправильное; должно быть $\sim 10^{-9}$ сек. — *Прим. перев.*

необходимое для собирания части заряда, а время затухания* ориентировочно характеризует время стекания большей части собранного заряда.

После того как импульс попал в усилитель, его форма может измениться, но может остаться и неизменной, т. е. времена нарастания и затухания могут сохраниться или измениться. Можно сохранить форму импульса и, действительно, одно время этот прием широко практиковался. В настоящее время установлено, что удобнее сохранить время нарастания и сократить время затухания. Тщательное сохранение длительного времени затухания не вызывает никаких трудностей лишь в том случае,

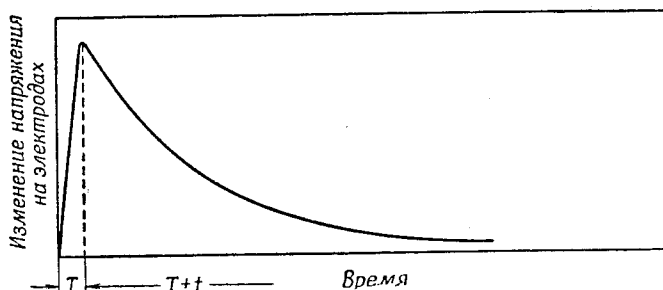


Рис. 108. Импульс напряжения от отдельной α -частицы (из импульсной ионизационной камеры с усилителем).

T — время нарастания или время собирания. После того как начинается собирание, заряд стекает. Скорость утечки определяется сопротивлением утечки и емкостью камеры и выносной лампы усилителя.

если среднее время между двумя импульсами велико по сравнению со временем, необходимым для стекания большей части заряда. Однако, если импульсы поступают часто, изменения напряжения могут накладываться до стекания зарядов. Если E_0 — пороговое напряжение (устанавливаемое элементом контура, называемым импульсным дискриминатором), то три импульса, показанных на рис. 109, будут зарегистрированы как один импульс, потому что ни разу до появления третьего импульса напряжение не опустилось ниже величины E_0 . Электрически регистрирующая система «видит» лишь импульс ненормально большой продолжительности**.

Чтобы обойти эту трудность, общепринято изменять форму импульса, передаваемого через усилитель, путем сокращения времени затухания. Импульс дифференцируется***, и вместо формы, представленной на рис. 108, он приобретает форму, представленную на рис. 110. Три импульса, попадающие один вслед за другим, не складываются как на

* Время затухания, как это показано на рис. 108, приблизительно пропорционально RC . Оно может во много раз превышать время нарастания (тогда в масштабе рис. 108 затухание было бы представлено почти горизонтальной кривой), или оно может быть сравнимо с временем нарастания. В последнем случае происходит некоторая потеря амплитуды импульса, но не требуется дифференцирующих контуров.

** Чтобы повысить чувствительность, RC для токовых ионизационных камер специально подбирается большим, с тем чтобы заряды сохранялись возможно дольше.

*** При соответствующем сочетании фильтров из сопротивлений и емкостей через усилитель проходят лишь высокочастотные компоненты. Можно считать, что импульс является суммой множества компонентов с электрическими частотами от нескольких герц до нескольких миллионов герц. Форма импульса определяется амплитудами и фазами всех частот. Дифференциация, пропускающая лишь большие частоты, преобразует форму импульса, так что обе стороны получают крутой наклон. Время затухания импульса приблизительно обратно пропорционально низкочастотной границе полосы пропускания усилителя.

рис. 109, а появляются более или менее раздельно, как показано на рис. 111. Все три дифференцированных импульса сосчитываются отдельно.

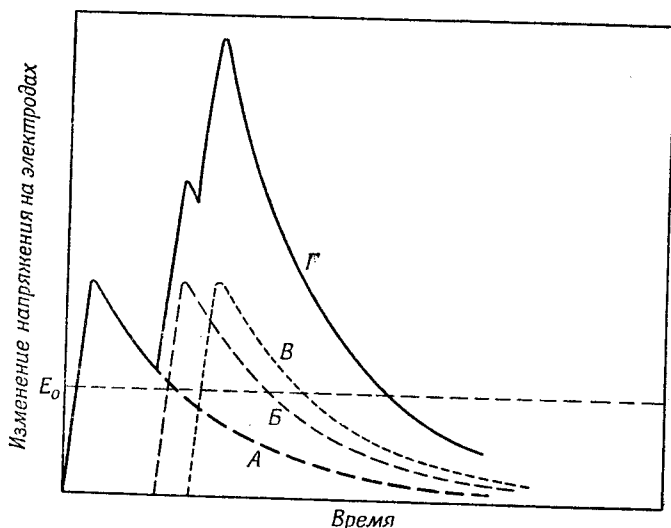


Рис. 109. Три импульса напряжения (кривые А, В, В) от трех α -частиц, случайно распределенных во времени (из импульсной ионизационной камеры и усилителя).

Показанные здесь импульсы имеют одинаковую амплитуду. Действительное изменение напряжения дается суммой (кривая Г) всех трех простых кривых. Напряжение (кривая Г) до окончания третьего импульса ни разу не опускается ниже E_0 (пороговое напряжение).

Очевидно, что если бы два последних импульса (рис. 111) лежали ближе друг к другу, то они были бы сосчитаны за один импульс. Максимальная частота следования импульсов, которые могут еще отдельно

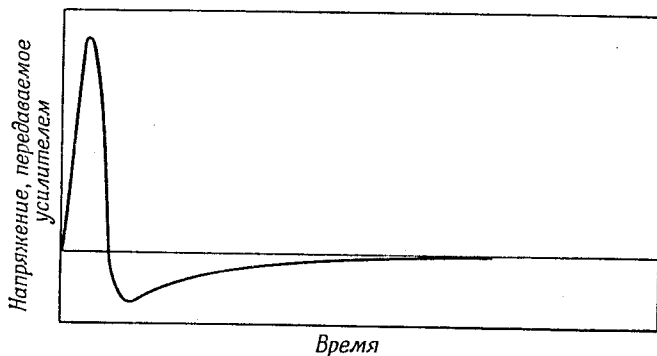


Рис. 110. Дифференциальный импульс, соответствующий первоначальному импульсу, показанному на рис. 108.

Импульс преобразован в узкий импульс, являющийся некоторое время отрицательным.

сосчитываться, определяется главным образом шириной дифференцированного импульса. С другой стороны, минимальная ширина импульса ограничивается временем его нарастания, так как это наиболее крутая часть кривой (рис. 108) и затухание нельзя значительно сократить по сравнению со временем нарастания.

Поскольку нижняя граница ширины импульса определяется временем нарастания в камере T_R , очень важно, чтобы усилитель не мог увеличить это время. По этой причине полоса пропускания усилителя должна простираться до частот, соответствующих периодам меньшим чем $\frac{1}{3T_R}$ *.

Таким образом, для сохранения времени нарастания в 1 мксек усилитель должен обладать верхней границей полосы пропускания свыше 350 гц.

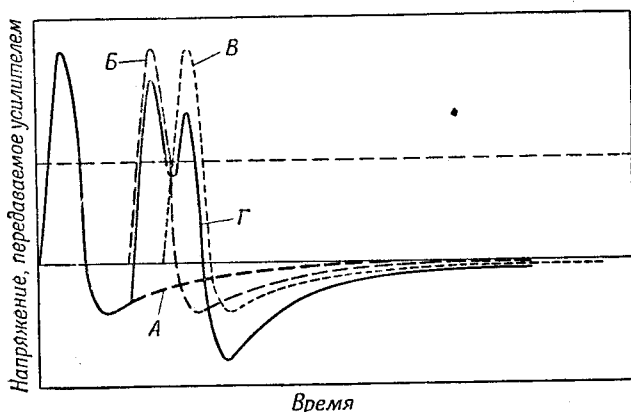


Рис. 111. Тип импульса, соответствующего первоначальному импульсам, показанным на рис. 109, после дифференцирования.

Импульсы узки настолько, что порог дискриминатора уже достаточен, чтобы считать их отдельными. Кривая Г представляет действительное изменение напряжения, передаваемого через усилитель. Однако, если бы кривые Б и В были ближе, их нельзя было бы разрешить.

Время нарастания первоначального импульса из камеры определяется скоростью образованных в ионизационной камере ионов. Скорость может быть увеличена (в известных пределах) увеличением электрического поля между электродами, уменьшением давления газа в ионизационной камере или собиранием более легких ионов, т. е. ионов большей подвижности. К уменьшению давления обычно не прибегают, так как в этом случае одновременно уменьшается поглощающая способность газа и, следовательно, ионизация, происходящая на единице пути. Если камера мала, то α -частица может истратить часть своего пробега вне электрического поля. Повышение напряженности электрического поля ограничивается тем, что затрудняется изолирование электродов, а также общим неудобством работы при высоких напряжениях. Установлено, что уменьшение времени нарастания лучше всего достигается собиранием не тяжелых молекулярных отрицательных ионов, а электронов. Это возможно, если газ в камере не обладает большим сродством к электрону. В этом отношении кислород, имеющий большое сродство к электрону, является одним из худших газов. Электрон, сталкиваясь с молекулой O_2 , стремится присоединиться к ней, образуя ион SO_2^- , обладающий относительно небольшой подвижностью. Другие газы при подобном столкновении не так охотно «захватывают» электроны и, следовательно, электроны будут мигрировать сами по себе и переносить электрический заряд в электрическом поле. В камерах, где используется собирание свободных электронов, воздух, конечно, неприменим. Нашли применение следующие газы,

* Это соотношение между границей полосы пропускания и временем нарастания является лишь приближенным рабочим правилом.

в которых электроны остаются свободными: азот, аргон, метан, водород, гелий и углекислый газ. В некоторых случаях затруднения вызывают кислород и водяные пары, содержащиеся в газах из баллонов; тогда до употребления газа приходится удалять кислород и влагу. Этот способ уменьшения ширины импульсов применялся при использовании некоторых приборов, описанных в этой главе.

Если частота импульсов достаточно велика, т. е. велика скорость счета, то даже при самых узких импульсах все же возможны совпадения. Величина связанных с этим просчетов рассматривалась в связи с описанием каждого из приборов в отдельности*.

Уровень шума. При конструировании и использовании импульсных α -ионизационных камер различного назначения уровнем шумов усилителя** накладываются некоторые ограничения на возможность их применения и на точность. Амплитуда шумовых эффектов мала, но если входное напряжение незначительно больше, то шумы начинают играть важную роль. Для низкочастотных усилителей, применяемых вместе с воздушными плоско-параллельными ионизационными камерами, большинство типов ламп нельзя использовать в первом каскаде из-за слишком большого уровня шумов, что, вероятно, связано с большими сеточными токами или сравнительно плохой изоляцией. К немногим типам ламп, у которых уровни шумов оказались находящимися в приемлемых пределах, относятся 38, 6AK5, 959, 954, 12AU6, 6F4 и 12AU7. Даже среди ламп этих типов многие экземпляры имеют слишком высокий уровень шума. Для высокочастотных усилителей шумы от выбора лампы в первом каскаде зависят меньше, и для этой цели применяются многие лампы, но наиболее часто 6AK5. Отношение средней амплитуды сигнала к средней амплитуде шумового импульса называется «отношением сигнала к шуму».

Уровнем шума устанавливается нижняя граница для амплитуды измеряемого импульса***. Чтобы быть уверенным, что ни один шумовой импульс ни разу не сосчитается, наименьшее допускаемое напряжение (высота порога или уровень дискриминатора) обычно устанавливается так, чтобы оно превышало в 4—10 раз среднее напряжение шумового импульса. Импульс меньше этого заданного значения будет отсечен вместе с шумами. В результате этого явления возникает несколько ограничений.

1. Камера должна быть достаточно большой, чтобы наикратчайший из возможных пробегов мог дать импульс выше порога.

* Основные моменты изложенных в этом разделе соображений в равной мере применимы к пропорциональным и сцинтилляционным счетчикам. Начальная часть нарастания в пропорциональном счетчике соответствует очень большой скорости (по сравнению с электронно-импульсными ионизационными камерами). Время нарастания в сцинтилляционном счетчике определяется главным образом сцинтиллирующим кристаллом; эти времена могут быть очень короткими, порядка 0,01 мксек, но для ZnS время достигает величины, по крайней мере, нескольких микросекунд.

** Идеальный усилитель с большим коэффициентом усиления должен бы откликаться только на входящий сигнал и вообще ничего не регистрировать, если сигналы в него не поступают. Однако даже при отсутствии напряжения на входе такой усилитель дает на выходе случайно меняющееся напряжение. Источником этого напряжения, как правило, являются некоторые статистически флуктуационные процессы генерирования напряжения в первом каскаде усилителя.

*** При работе с пропорциональными счетчиками шумы усилителя играют небольшую роль, так как за счет газового усиления аномально увеличивается отношение сигнала к шуму. То же самое справедливо и для сцинтилляционных счетчиков. Однако фотоумножители вносят свою собственную, свойственную им форму шума, связанного со случайным испусканием фотоэлектронов из фотокатода. В связи с этим вопрос об отношении сигнала к шуму играет для них такую же роль, как и в импульсных ионизационных камерах.

2. Потери счета из-за самопоглощения увеличиваются вследствие того, что некоторые α -частицы, попадающие в камеру, могут уже не сосчитаться из-за небольшой величины остаточной части пробега.

3. Разрешающую способность нельзя «бесконечно» увеличивать дифференцированием. Хотя даже импульс из воздушной α -ионизационной камеры содержит быстро растущие компоненты, быстрая часть импульса является небольшой частью всего импульса и дифференциация в значительной мере приводит к значительному уменьшению амплитуды, а следовательно, и к уменьшению отношения сигнала к шуму, что влечет за собой потерю многих импульсов вместе с шумом.

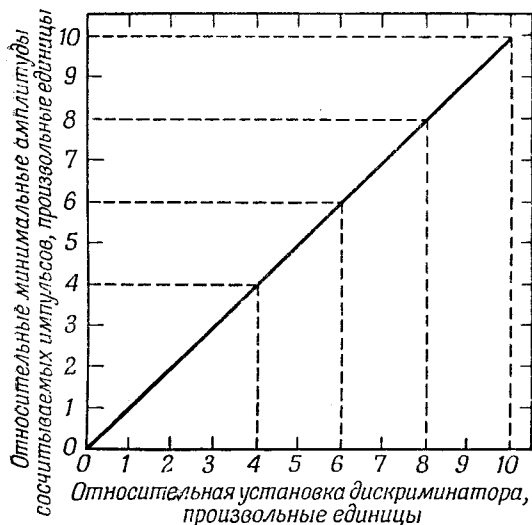


Рис. 112. График зависимости минимальных амплитуд сосчитываемых импульсов от относительной установки дискриминатора.

Если рассматривается искусственный случай однородного распределения импульсов (одинаковое число импульсов для каждой амплитуды), эта кривая и кривые рис. 113, 114 и 115 представляют относительное число импульсов, сосчитываемых для каждого значения установки регулирующей переменной. Интегрирование кривых дает счетную характеристику, соответствующую данному распределению амплитуд.

Плато счетных детекторов * α -частиц. Связь между распределением импульсов по амплитудам и формой плато. Хотя общепринятым является измерение различного рода плато с целью проверки надежности счетчиков (стр. 499), роль формы плато, часто не уясняется. С линейным ** импульсным дискриминатором заданное приращение в установке вызывает пропорциональное изменение интервала амплитуд (ДИА) (рис. 112). Распределение по амплитудам, т. е. кривую, показывающую число импульсов в заданном интервале амплитуд как функции от величины амплитуды, определяют дифференцированием кривой скорости счета как функции установки импульсного дискриминатора в пределах плато.

При линейном усилителе ситуация совершенно иная. Поскольку порог амплитуды сосчитываемых импульсов обратно пропорционален коэффициенту усиления, заданное приращение в коэффициенте усиления не вызывает пропорционального изменения интервала сосчитываемых амплитуд. Действительно, ДИА зависит от коэффициента усиления. Как показано на рис. 113, при увеличении коэффициента усиления на 2 единицы в пределах от 2 до 4, ДИА больше, чем при изменении коэффициента усиления от 8 до 10. Хотя распределение импульсов по амплитудам можно получить, снимая счетную характеристику по коэффициенту усиления, это делать, как правило, неудобно, поскольку весь диапазон управления покрывает лишь небольшую часть интервала амплитуд.

* Большая часть этих рассуждений также применима к счетчикам делений.

** Большинство систем регулировки (амплитуды, усиления, напряжения) устроено так, что управляемая переменная изменяется в результате вращательного движения. При линейном управлении равным угловым поворотам соответствуют равные изменения управляемой величины. При логарифмическом управлении равным углам поворота соответствуют равные изменения логарифма управляемой переменной.

Вследствие того что при больших коэффициентах усиления $\Delta ИА$ уменьшается, система регулировки с сокращающимся приращением коэффициента усиления (на единицу угла поворота) со стороны больших коэффициентов усиления имеет тенденцию к восстановлению изменения $\Delta ИА$ во всей управляемой области. Такого сокращения можно достигнуть, применяя логарифмическую регулировку усиления*. На рис. 114 показано, что для равных углов поворота регулятора изменение $\Delta ИА$ значительно меньше, чем на рис. 113. Находить распределение по импульсам путем снятия счетной характеристики легче в случае логарифмической

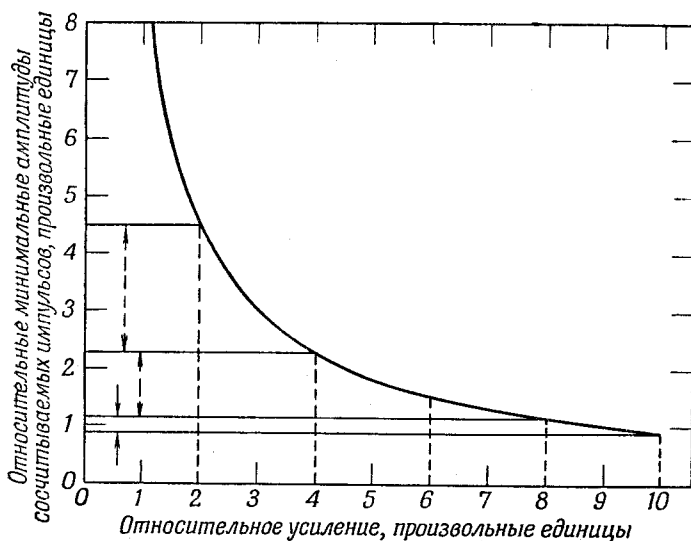


Рис. 113. График зависимости минимальных амплитуд сосчитываемых импульсов от относительного усиления.

регулировки, чем в случае линейной, так как шкала амплитуд более однородно распределена по шкале регулировки усиления.

Коэффициент усиления счетчика с внутренним усилением является приблизительно экспоненциальной функцией подаваемого напряжения. Поэтому в отношении распределения по амплитудам плато по напряжению еще менее представительно, чем плато по усилению. Данное процентное изменение напряжения, как правило, связано со значительно большим $\Delta ИА$, чем при соответствующем проценте коэффициента усиления в усилителе. На рис. 115 показана связь между интервалами амплитуд и напряжений для типичного пропорционального счетчика. Крутизна кривой сильно зависит от природы счетчика, т. е. в пропорциональном счетчике она зависит от геометрии устройства, от давления и природы газа.

* Логарифмическая регулировка усиления имеет следующие дополнительные преимущества перед линейной регулировкой: 1) расширяется область регулировки усиления, и при заданной ошибке в установке угла регулятора возникает постоянная процентная ошибка в коэффициенте усиления независимо от его величины; 2) поскольку одна из целей, преследуемых снятием счетной характеристики по усилению, заключается в оценке возможного изменения эффективности счета при изменении коэффициента усиления (стр. 499) и поскольку процентный дрейф в коэффициенте усиления имеет тенденцию быть независимым от самого коэффициента усиления, большим преимуществом является применение регулировки, которая позволяет измерять скорость счета в зависимости от одинаковых процентных изменений усиления.

Конец плато. При увеличении эффективного усиления, т. е. при увеличении коэффициента усиления усилителя или внутреннего коэффициента усиления, а также при уменьшении порога дискриминатора скорость счета на плато увеличивается сравнительно мало до тех пор, пока не наступает «катастрофа», после чего скорость счета бурно возрастает при последующем усилении. Причины такого обрыва плато зависят от вида детектора и характера плато.

Для импульсной ионизационной камеры плато может быть лишь по усилению (или по амплитуде импульса), т. е. амплитуда импульса не зависит от напряжения на камере, и обрыв плато, как правило, связан

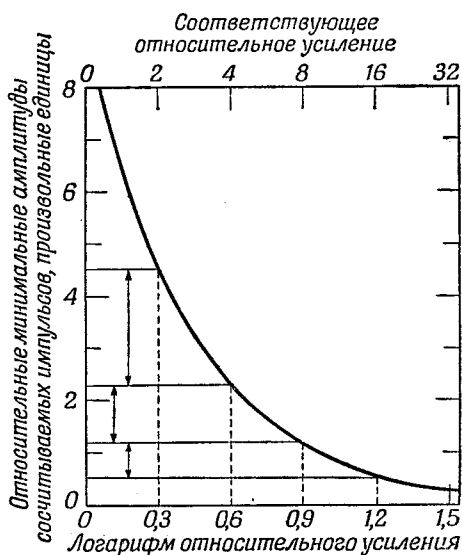


Рис. 114. График зависимости минимальных амплитуд сосчитываемых импульсов от логарифма относительного усиления.

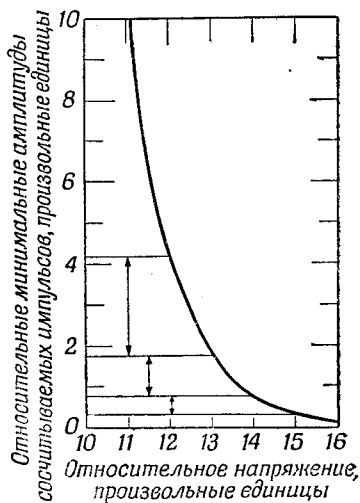


Рис. 115. График зависимости минимальных амплитуд сосчитываемых импульсов от относительного напряжения.

с шумами усилителя (стр. 581 и сл.). У пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков шумы усилителя обычно не ограничивают плато усиления (если исходить из предположений, что внутреннее усиление достаточно велико). Однако шумы фотоумножителя (стр. 581 и сл.) приводят к обрыву плато по усилению для сцинтилляционных счетчиков.

Коэффициенты внутреннего усиления у пропорциональных и сцинтилляционных счетчиков должны быть настолько велики, чтобы импульсы, выходящие из детектора, работающего в середине своего плато по напряжению, могли быть во много раз большими, чем импульсы, полученные от того же детектора, работающего у изгиба характеристики. Если усилитель установлен так, что он реагирует на импульсы, образованные вблизи изгиба характеристики, усилитель может оказаться перегруженным значительно большими импульсами, появляющимися при более высоких напряжениях. При таких условиях многие системы усилителей с дискриминаторами умножают импульсы, т. е. они дают в пересчетную систему больше одного импульса на каждый импульс детектора. Такое умножение импульсов может привести к типичному обрыву плато. При соответствующим образом собранных контурах [36, 37] умножения импульсов можно избежать, а поэтому обрыв плато наступает при более

высоких коэффициентах внутреннего усиления в связи с другими факторами.

Очень большие коэффициенты внутреннего усиления могут привести к ложным импульсам для некоторых газов, обычно применяемым в пропорциональных α -счетчиках, например для десятипроцентной смеси аргона с метаном. За большим импульсом следует один или несколько ложных импульсов, повидимому, связанных с недостаточным гашением разряда. Когда напряжение превышает значение, при котором это явление хорошо наблюдается, наступает обрыв плато.

Плато для α - и β -частиц и наложение импульсов от β -частиц. Диапазон возможных усилений при работе со счетчиками, имеющими внутреннее усиление, столь велик, что один и тот же счетчик часто может быть использован (в различных режимах напряжения) как для α -счета, так и для β -счета, если только счетчик устроен так, что α -частицы могут попасть в эффективную область, например, при работе с внутренним счетчиком. Поскольку обычно счетчики дают значительно большие импульсы в случае α -частиц, чем в случае β -частиц, это рассуждение касается главным образом пропорциональных счетчиков, которые наиболее часто находят комбинированное применение для α - и β -счета. Подобные рассуждения можно распространить на некоторые сцинтилляционные счетчики *. Когда снимается характеристика по напряжению от смешанного источника α - и β -лучей, плато для α -частиц достаточно горизонтально, имеет ширину в несколько сот вольт и зависит от качества пробы, устройства детектора, природы газа и т. п. При повышении внутреннего усиления скорость счета снова начинает возрастать, и, если эмиссия β -частиц не очень велика, это часто приводит к образованию нового плато. С повышением напряжения это плато простирается до тех пор, пока не наступает обычный обрыв плато **. Рассмотрение природы β -плато выходит за рамки настоящей главы, но нужно указать, что наклон плато и положение изгиба характеристики зависят от природы пробы, включая и энергию β -частиц. Если на счетчике такого типа измеряется смешанный альфа-бета-препарат, можно по обоим плато определить отдельно число α -частиц и число β -частиц, причем для определения числа β -импульсов вычитается число α -импульсов. Поскольку удельная ионизация электронов во много раз меньше, чем у α -частиц, то энергия, теряемая в пропорциональном счетчике β -частицей, во много раз меньше энергии, теряемой α -частицей, а поэтому отношение амплитуд импульсов очень велико и оказывается иногда больше 1000 : 1. Как указывалось выше, необходимо, чтобы усилитель был в состоянии зарегистрировать наименьший импульс, не регистрируя многократно больших импульсов.

Даже при измерении чистой α -излучающей пробы плато не обязательно оказывается горизонтальным вплоть до точки, где оно обрывается.

* Эти рассуждения применимы лишь к некоторым сцинтилляционным счетчикам, которыми пользовались для обнаружения α -частиц. В случае органических кристаллов, например антрацена, эффективность превращения энергии частиц в свет оказывается для α -частиц значительно меньшей, чем для β -частиц; следовательно, по анализу амплитуд импульсов (или по плато) их часто нельзя различить. С другой стороны, экраны с порошкообразным сернистым цинком, хотя они и являются прекрасными сцинтилляторами для α -счета, должны быть настолько тонкими, чтобы иметь сравнительно небольшую задерживающую способность для β -частиц. Неорганические кристаллы, такие, как NaJ(Tl), могут применяться для α - и β -счета, так как линейность их характеристик позволяет производить дискриминацию по энергиям. Однако результаты по практическому применению для действующих приборов не опубликованы.

** Напряжение, при котором наступает этот обрыв, в значительной мере не зависит от природы сосчитываемых лучей, например α или β , по крайней мере, в счетчиках, наполненных 100%-ной аргоно-метановой смесью.

С испусканием α -частиц связано испускание ядер отдачи, имеющих энергию около 100 Кэв. Кроме того, если в α -излучении имеется тонкая структура (а это, пожалуй, справедливо почти для всех α -источателей) [111, 118], то в составе излучения могут находиться электроны конверсии (от 20 до 50 Кэв), которые полностью поглощаются в газе счетчика. Вследствие значительно большей энергии α -частиц электроны конверсии мало влияют на счет α -частиц, испущенных от подложки к камере. Однако если α -частица направлена в подложку, ядро отдачи идет в камеру, и часто при этом электроны конверсии тоже идут в камеру. За счет этих частиц возникает еще одно плато, подобное плато от β -частиц [160]. Действительно, в случае очень хороших проб (очень мало вещества, чтобы могло происходить самопоглощение) скорость счета на плато по ядрам отдачи дает 100%-ную эффективность счета, в то время как α -плато представляет 52%-ную эффективность (см. рис. 116). Это плато отдачи или совершенно неясно, или замазывается, если в пробе имеются даже очень небольшие количества твердого вещества, так как у ядер отдачи очень короткие пробеги.

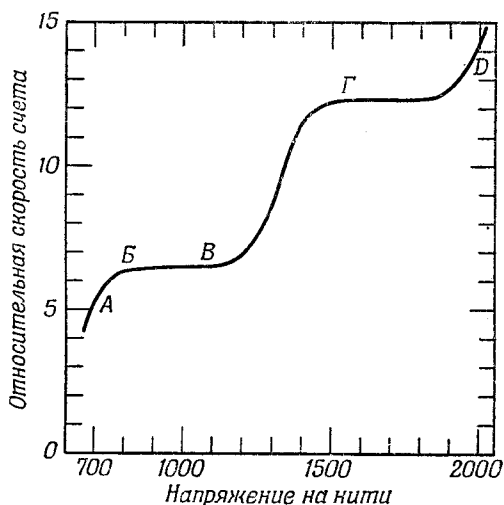


Рис. 116. Типичная счетная характеристика пропорционального счетчика [52] (петля из 0,025-миллиметровой проволоки, 10%-ная смесь аргона с метаном) для «невесомой» пробы, свободной от β -частиц, нанесенной на блестящую платиновую пластинку.

А — начало плато; Б — область, где начинают считаться α -частицы, претерпевшие обратное рассеяние; В — конец плато для α -частиц; Г — плато для ядер отдачи (не наблюдается у проб даже с небольшим количеством твердого вещества); Д — конец плато. Отношение скорости счета В к Г немногим больше, чем 0,52.

Если число β -частиц, попадающих в счетчик, очень велико, то β -плато отсутствует. Многие β -импульсы, накладываясь друг на друга в пределах мертвого времени, создают ложные большие импульсы. В результате происходит укорочение α -плато, потому что с увеличением напряжения плато обрывается за счет наложения β -импульсов при напряжении меньшем, чем это было бы при отсутствии β -частиц. При увеличении числа β -частиц в пробе или уменьшении их энергии * (или и того и другого) напряжение, при котором обрывается плато, уменьшается до тех пор, пока в связи с перекрытием изгиба плато α -счет не станет невозможным. Даже при напряжениях, меньших чем в области обрыва плато, наклон повышается и происходит изменение скорости счета, достигающее нескольких процентов и зависящее от β -активности и разности между рабочим напряжением и напряжением, при котором плато обрывается [161].

Как и следовало ожидать, такие же характеристики обнаруживаются в случае плато пропорциональных счетчиков по усилению. В импульсных ионизационных камерах, где могут быть лишь плато по усилению (или по амплитуде), нельзя получить β -плато и плато для ядер отдачи потому, что амплитуды импульсов от этих частиц так малы, что они теряются в шу-

* Удельная ионизация электронов увеличивается с уменьшением энергии. Путь, проходимый в счетчике, как правило, значительно короче пробега; следовательно, число ионов, образованных в камере, прямо зависит от удельной ионизации.

мах усилителя. Однако при наличии больших β -активностей происходит наложение импульсов и обрыв плато перемещается в сторону меньших коэффициентов усиления аналогично тому, как это имеет место на плато напряжения в случае пропорциональных счетчиков. Поскольку отношение ионизации, производимой α - и β -частицами, приблизительно одно и то же в счетчиках обоих типов, наложение β -импульсов создает одинаковые ограничения на счет α -частиц в обоих счетчиках. При исследовании α -плато в присутствии большой β -активности это сходство иногда не обнаруживается из-за различной связи между распределением по амплитудам и формой плато по напряжению и плато по усилению (стр. 582).

Выбор рабочей точки на плато. При выборе подходящей рабочей точки на плато нужно исходить из следующего: 1) подавляющее большинство α -импульсов должно быть сосчитано; 2) эффективность счета должна быть достаточно независимой от пробы; 3) дрейф характеристик схемы (порог дискриминации, коэффициент усиления и высокое напряжение) или состава газа в некоторых разумных пределах не должен вызывать заметного изменения скорости счета; 4) наличие β -активности должно мало сказываться на эффективности счета и 5) внешние электрические возмущения или утечки высокого напряжения не должны давать ложных импульсов (в особенности при малых скоростях счета). К сожалению, эти факторы полностью не совместимы.

Нет необходимости и часто даже нежелательно работать в самой горизонтальной части плато (что обычно принято делать), так как часто это приводит к нежелательным последствиям. На стр. 582 и сл. указано, что, если распределение α -частиц по энергиям сильно не искажено самопоглощением в пробе, большая часть «нормальных» * импульсов сосчитывается не очень далеко ** от изгиба счетной характеристики по усилению или по напряжению. Остаточное увеличение скорости счета вдоль плато связано с α -частицами, рассеянными в обратном направлении, и с теми α -частицами, которые потеряли часть своей энергии из-за самопоглощения. Чтобы свести к минимуму различие в эффективности счета для проб с различной степенью деградации энергии (из-за самопоглощения), иногда желательно работать в далекой части плато, где сосчитываются все импульсы, за исключением самых малых. Однако если пробы в достаточной мере свободны от твердых веществ, самопоглощение никакой роли не играет, и, поскольку обратное рассеяние является, в первую очередь, свойством подложки, воспроизводимую эффективность счета можно получить в любой точке на плато.

Стабильность электронных схем, как правило, достаточно хороша, а поэтому практически для всех целей при работе в любой части плато скорость счета не изменяется в связи с дрейфом в контуре. Желательно работать на некотором удалении от начала плато, чтобы предотвратить резкое падение в эффективности счета, если произойдет уменьшение внутреннего или внешнего коэффициентов усиления. Чтобы уменьшить действие внешних электрических помех, желательно работать при минимально возможном коэффициенте усиления, т. е. у нижнего края плато по усилению. Чтобы свести к минимуму ложные импульсы, связанные с утечкой высокого напряжения, особенно в сырую погоду, желательно, чтобы высокое напряжение было по возможности меньшим, т. е. желательно работать у начала плато по напряжению. Кроме того, наилучшая

* См. примечание к стр. 496.

** В этой точке сосчитывается большая часть нормальных импульсов даже в пропорциональных счетчиках, в которых некоторые траектории α -частиц расположены в области пониженного газового усиления.

дискриминация α -частиц от ложных импульсов за счет наложения β -импульсов происходит у нижнего края плато по усилению и плато по напряжению. Как правило, просчеты, связанные с разрешающей способностью, имеют тенденцию к увеличению у конца плато. Это в особенности верно для плато по напряжению, где амплитуда импульса у конца плато намного больше амплитуды импульса у его начала *. Таким образом, по ряду соображений нужно придерживаться общего правила: рабочую точку выбирать на небольшом расстоянии от начала плато. То же самое было указано на стр. 502 и сл. относительно плато фона при условиях, где требуется минимальный фон. С другой стороны, у пропорциональных α -счетчиков для проб, смещенных от центрального положения, обнаруживается большая разница в эффективности счета, если рабочая точка находится как раз у начала плато (стр. 511 и сл.). Следовательно, если пробы велики, эффективность счета может зависеть от поверхности пробы. Если рабочая точка находится в дальней части плато, эффективность счета геометрически более однородна, но это не имеет никакого значения для проб обычных размеров (активность распределяется по поверхности круга с диаметром, приблизительно равным 1 см).

Применение счетных эталонов. Поскольку в самых лучших счетчиках может происходить дрейф рабочей точки, связанный с изменением внутреннего (или внешнего) усиления, для контроля воспроизводимости эффективности счета обычно применяются счетные эталоны. Если пробы, скорость счета у которых нужно определить, подобны по своей природе (энергия α -частиц, самопоглощение, скорость счета, подложка, поверхность, просчеты из-за разрешения и т. д.), достаточно измерить отношение скоростей счета исследуемых проб и эталона. Такие отношения, как правило, более воспроизводимы в течение длительного времени, чем действительные скорости счета. Другой альтернативный метод связан с юстировкой перед употреблением счетчика внутреннего и внешнего усиления (путем регулировки напряжения или усиления) до определенного значения. В принципе обычный α -эталон может быть использован для юстировки усиления, пока не будет достигнута первоначальная ско-

* Увеличение просчетов на разрешение происходит, в первую очередь, по двум причинам: одна связана с детектором и другая — с действием усилителя на импульсы. Как было указано выше (см. сноску на стр. 511), коэффициент усиления пропорционального счетчика, работающего у конца α -плато, не будет независимым от первичной ионизации, поскольку он работает в области ограниченной пропорциональности [38—40, 42]. Когда счетчик работает в пропорциональной области, число ионов, участвующих в разряде, сравнительно невелико. Следовательно, пространственный заряд положительных ионов мало влияет на электрическое поле, и частица, попадающая сразу же после этого в счетчик, может вызвать полное газовое усиление. Однако в области ограниченной пропорциональности участвует значительно большее число ионов, что не допускает полного газового усиления, пока ионы не переместятся на достаточное расстояние от нити. Затыжка в наступлении полного газового усиления приводит к возникновению мертвого времени.

Импульсы, возникшие, когда рабочая точка находится у конца плато по напряжению, значительно превышают по амплитуде импульсы, образованные у начала плато. Поскольку коэффициент усиления должен быть достаточным, чтобы наверняка зарегистрировались самые малые импульсы, большие импульсы, образованные при более высоких напряжениях, создадут перегрузку в усилителе, если не предусмотреть в нем средства устранения перегрузки. Усилитель, приспособленный для работы в таком широком диапазоне амплитуд импульсов, обычно подрезает или сжимает большие импульсы так, что после полного усиления они становятся не намного больше полностью усиленных малых импульсов. Следствием такого сжатия является то, что уменьшенные импульсы значительно шире малых импульсов. Это связано с тем, что большие импульсы при напряжениях, соответствующих уровню подрезания, шире малых импульсов (см. рис. 108 и 110), поскольку все импульсы из детектора имеют примерно одинаковую форму. Если большая часть импульсов имеет большую ширину, число просчетов из-за разрешения велико.

рость счета. Однако изменение скорости счета вдоль плато настолько постепенное, что для точной юстировки требуется большая точность счета с небольшой статистической ошибкой. Эталон, дающий широкое и непрерывное распределение импульсов по амплитудам, был бы более подходящим, поскольку его скорость счета очень чувствительна к общему коэффициенту усиления; действительно, для такого эталона нет плато. Такое непрерывное распределение может быть получено у препарата, покрытого некоторым слоем поглотителя, через который могут проходить α -частицы. Чтобы служить эталоном, активное вещество и поглотитель должны быть прочно соединены, чтобы обеспечить постоянство толщины поглотителя. Поскольку скорость счета является чувствительной функцией усилителя, усиление можно отъюстировать очень точно, не прибегая к счету с большой статистической точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rutherford E., Chadwick J., Ellis C. D., *Radiations from Radioactive Substances*, Cambridge University Press, New York, 1930.
2. Bethe H. A., Livingston M. S., *Revs. Modern Phys.*, **9**, 261—289 (1937).
3. Stetter G., Jentschke W., *Physik. Z.*, **36**, 441 (1935).
4. Stetter G., *Z. Physik*, **120**, 639—651 (1943).
5. Holloway M. G., Livingston M. S., *Phys. Rev.*, **54**, 18—37 (1938).
6. Kohman T. P., Ph. D. thesis, University of Wisconsin, Madison, 1943, p. 50—70, *Phys. Rev.*, **65**, 63 (1944).
7. Beers Y., *Rev. Sci. Instruments*, **13**, 72—76 (1942).
8. Kohman T. P., Report H—CP—3275, June 13, 1945; Paper 22.50 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
9. Jaffey A. H., Kohman T. P., Crawford J. A., Report M-CC-1602 (MUC-GTS-407; MDDC-388), Jan. 1944.
10. Ruark A., Devol L., *Phys. Rev.*, **49**, 355—367 (1936).
11. Rainwater L. J., Wu C. S., *Nucleonics*, **1** [2], 60—69 (1947); **2** [1], 42—49 (1948).
12. Разетти Ф., Основы ядерной физики, Гостехиздат, 1940.
13. Jarrett A. A., Report AECU-262, June 17, 1946.
14. Elmore W. C., *Nucleonics*, **6** [1], 26—34 (1950).
15. Worthing A. G., Geffner J., *Treatment of Experimental Data*, John Wiley and Sons, New York, 1943.
16. Birge R. T., *Phys. Rev.*, **40**, 207—227 (1932).
17. Jaffey A. H., Bentley W., неопубликованные данные.
18. Crawford J. A., Report CC-1342, Feb. 1944; Paper 16.55 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
19. Cunningham B., Ghiorso A., Hindman J. C., Report CN-1241, Jan. 5, 1944; Paper 16.3 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
20. Parsons J. H., Flatau O., East J. K., Dandl R., Borkowski C. J., Report CL-P-337, Oct. 11, 1944; Paper 16.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
21. Scott B. F., Report CN-1764, July 1, 1944.
22. Jaffey A. H., неопубликованные данные.
23. Cunningham B. B., Ghiorso A., Jaffey A. H., Report CK-888, Aug. 7, 1943; Paper 16.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
24. Loevinger R., Berman M., *Nucleonics*, **9** [1], 26—39 (1951).
25. Freedman A. J., Anderson E. C., *Nucleonics*, **10** (8), 57—59 (1952).
26. Browning W. E., *Nucleonics*, **9** [3], 63—67 (1951).
27. Bearden J. A., *Rev. Sci. Instruments*, **4**, 271 (1933).
28. Cassen B., Reed C. W., Curtis L., Baurmash L., *Nucleonics*, **5** [4], 55—59 (1949).
29. Reed C. W., Report UCLA-85, Aug. 1950; *Nucleonics*, **7** [6], 56—62 (1950).
30. Baurmash L., Dietrich J. E., Report UCLA-139, June 1951; *Nucleonics*, **9** [3], 72—75 (1951).
31. Graves J. D., Dyson J. P., Report ADI-28, Jan. 1949.
32. Cowper G., Report CREL-453 (NRG-2390), July 1950.

33. Goldin A. S., Rohrer E. R., Macklin R. L., *Rev. Sci. Instruments*, **21**, 554—557 (1950).
34. Graveson R., DiGiovanni H., LeVine H. D., *Ra—Det*, **3**, 1—11 (1950); Report NYO-1523.
35. Bradley W., Report N-2230 (MUC-WPJ-160), Feb. 25, 1946.
36. Magee F. I., Bell P. R., Jordan W. H., *Rev. Sci. Instruments*, **23**, 30—33 (1952).
37. Chase R. L., Higinbotham W. A., *Rev. Sci. Instruments*, **23**, 34—36 (1952).
38. Curran S. C., Craggs J. D., *Counting Tubes*, Academic Press, Inc., New York, 1949.
39. Корф С., Счетчики электронов и ядерных частиц, Госиноиздат, 1947.
40. Росси Б., Штауб Г., Ионизационные камеры и счетчики, Издательство, 1951.
41. Элмор В., Сендс М., *Электроника в ядерной физике*, Издательство, 1953.
42. Wilkinson D. H., *Ionization Chambers and Counters*, Cambridge University Press, New York, 1950.
43. Льюис В. Б., Методы электрического счета альфа- и бета-частиц, Гостехиздат, 1947 г.
44. Chadwick S. R., Kee J. W., Report LA-488, Jan. 28, 1946.
45. Chadwick S. R., Report MDDC-454, Nov. 26, 1946.
46. Jaffey A. H., Paper 2.2 of *The Transuranium Elements*, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
47. English S. G., частное сообщение.
48. Jaffey A. H., Lerner J., Report ANL-4411, Feb. 1950, p. 9.
49. Simpson J. A., Reports CP-1527, March 28, 1944; CP-1817, May 8, 1945; *Rev. Sci. Instruments*, **18**, 884—893 (1947).
50. Lerner J., неопубликованная работа.
51. Larkins J. H., Report LA-1310, Nov. 1951.
52. Studier M. H., частное сообщение.
53. Reynolds G. T., *Nucleonics*, **10** [7], 46—53 (1952).
54. Scintillation Counter Symposium, *Nucleonics*, **10** [3], 32—41 (1952).
55. Jordan W. H., Bell P. R., *Nucleonics*, **5** [4], 32—41 (1949).
56. Pringle R. W., *Nature*, **166**, 11 (1950).
57. Coltman J. W., *Proc. I. R. E.*, **37**, 671—682 (1949).
58. Hofstadter R., *Nucleonics*, **6** [5], 70—73 (1950).
59. Smales A. A., Airey L., Woodward J., Mapper D., Report AERE-C/R-306, Feb. 1949.
60. Caldwell D. O., Armstrong J. R., *Rev. Sci. Instruments*, **23**, 508 (1952).
61. Miller C., частное сообщение.
62. Davis R. H., Graves J. D., Harris P. J., Report AD-299, Feb. 1951; *Nucleonics*, **10** [12], 68—70 (1952).
63. Jaffey A. H., Report ANL-4875, Sept. 1952; *Rev. Sci. Instruments*, готовится к печати.
64. Rutherford E., Chadwick J., Ellis C. D., *Radiations from Radioactive Substances*, p. 97, Cambridge University Press, New York, 1930.
65. Ward A. G., Cruikshank A. J., Littler D. J., цитируется по Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., *Phys. Rev.*, **78**, 617 (1950).
66. Ward A. G., Cruikshank A. J., Littler D. J., цитируется по Harvey B. G., *Phys. Rev.*, **85**, 482 (1952).
67. Ward A. G., Cruikshank A. J., Littler D. J., цитируется по Hurst R., Hall G. R., Glover K. M., Report AERE-C/R-647, Jan. 1951.
68. Borkowski C. J., East J. K., Flatau O., Report CP-2026, Nov. 8, 1944.
69. Ghiorso A., частное сообщение.
70. Fleming E. H., Ghiorso A., Cunningham B. B., *Phys. Rev.*, **88**, 642—652 (1952).
71. Perlman J., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **74**, 1730—1732 (1948); **75**, 1096—1097 (1949).
72. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., Report UCRL-446, Sept. **12**, 1949; *Phys. Rev.*, **77**, 26—50 (1950).
73. Asaro F., Perlman I., *Phys. Rev.*, **87**, 393 (1952).
74. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **80**, 781—789 (1950).
75. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Report AECD-2885, June 1950; *Phys. Rev.*, **80**, 790—796 (1950).
76. Seaborg G. T., Ohio State University Third Annual Lecture Series of Phi Lambda Upsilon, March 1952.
77. Huizenga J., Magnusson L., Simpson O. C., Winslow G., Report AECD-3150, March 30, 1951.
78. Huizenga J., Magnusson L., Simpson O. C., Winslow G., *Phys. Rev.*, **79**, 908 (1950); Report ANL-4667, May 1951.
79. Wapstra A. H., *Physica*, **16**, 33 (1950).
80. Stern M. O., *Revs. Modern Phys.*, **21**, 316—321 (1949).

81. Aron W. A., Hoffman B. G., Williams F. C., Report UCRL-121 (Rev.), Feb. 1948.
82. Jesse W. P., Sadauskis J., Phys. Rev., **78**, 1—8 (1950).
83. Bethe H. A., Revs. Modern Phys., **22**, 213—219 (1950).
84. Rosenblum S. et. al., Compt. rend., **180**, 1332 (1925); **188**, 1401 (1929); **190**, 1124 (1930); **193**, 848 (1931); **194**, 967, 1154, 1232, 1919 (1932); **195**, 317 (1932); **196**, 1598, 1663 (1933); **202**, 1274 (1936); **204**, 175 (1937); **224**, 1278 (1947); **226**, 171 (1948); **228**, 385 (1949); **229**, 191, 825, 1009 (1949); **230**, 638 (1950); **233**, 945 (1951); Ann. phys., [10], **10**, 408—471 (1928); [12], **6**, 481—560 (1951); J. phys. radium, [7], **1**, 438—444 (1930); **4**, 262—268 (1933); Trans. Instruments Measurements Conf., Stockholm, 1947, pp. 86—90; Nucleonics, **4** [3], 38—42 (1949).
85. Rutherford E. et. al., Proc. Roy. Soc. London, **139**, 617 (1933); **142**, 347 (1933); **145**, 235 (1934).
86. Briggs G. H., Proc. Roy. Soc. London, **114**, 313 (1927); **118**, 549 (1928); **139**, 638 (1933); **143**, 604 (1934); **157**, 183 (1936).
87. Ringo R., Phys. Rev., **58**, 942 (1940).
88. Wadey W. G., Phys. Rev., **74**, 1846—1853 (1948).
89. Chang W. Y., Phys. Rev., **69**, 60—77 (1946); **74**, 1195—1196 (1948).
90. Chang W. Y., Coor T., Phys. Rev., **74**, 1196—1197 (1948).
91. Asaro F., Reynolds F. L., Perlman I., Report UCRL-1681, February 1952; Phys. Rev., **87**, 277—285 (1952).
92. Asaro F., Perlman I., Report UCRL-1725, March 1952; Phys. Rev., **88**, 129—131 (1952).
93. Asaro F., Perlman I., Report UCRL-1821, May 1952; Phys. Rev., **88**, 828—831 (1952).
94. Reynolds F., Rev. Sci. Instruments, **22**, 749—752 (1951).
95. Henderson G. H., Phil. Mag., **42**, 538 (1921).
96. Sizoo G., Wytzes S., Physica, **4**, 791 (1937).
97. Rutherford E., Ward F. A. B., Wynn-Williams C. E., Proc. Roy. Soc. London, **129**, 211 (1930).
98. Rutherford E., Wynn-Williams C. E., Lewis W. B., Proc. Roy. Soc. London, **133**, 351 (1931).
99. Lewis W. B., Wynn-Williams C. E., Proc. Roy. Soc. London, **136**, 349 (1932).
100. Curie I., San-Tsiang Tsien, J. phys. radium, **6**, 162 (1945).
101. Crawford J. A., Jaffey A. H., Report CF-2914, Apr. 24, 1945.
102. LaChapelle T. J., Paper 14.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
103. Ghiorso A., Jaffey A. H., Robinson H., Weissbourd B., Paper 16.8 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
104. Franzen W., Report NYO-3003, Dec. 1951; Preliminary Report of Committee on Nuclear Science, Nat. Res. Council, готовится к печати.
105. Clark F. L., Spencer-Palmer H. J., Woodward R. N., Reports BR-431 (BDDA-50), March 1944; BR-522, Oct. 1944; BR-584, March 1945.
106. Davis F. J., Curtiss L. F., Report A-1722.
107. Brown B. W., Curtiss L. F., Report A-1965.
108. Rennes van A. B., Nucleonics, **10** [7], 20—27 (1952); **10** [8], 22—28 (1952); **10** [9], 32—38 (1952); **10** [10], 50—56 (1952) (Review).
109. Zaffarano D. J., Boley F. I., Hunt W. A., Report ISC-253, Aug. 1952.
110. Ghiorso A., Phys. Rev., **82**, 979 (1951).
111. Hollander J. M., Perlman I., Seaborg G. T., Report UCRL-1928, Aug. 1952; Revs. Modern Phys., **25**, 605—611 (1953).
112. Briggs G. H., Proc. Roy. Soc. London, **114**, 313 (1927).
113. Jaffey A. H., Thiel W., неопубликованные результаты.
114. Fano U., Phys. Rev., **72**, 26—29 (1947).
115. Bunemann O., Cranshaw T. E., Harvey J. C., Report CRP-247, May 1, 1946; Can J. Research, **A27**, 191—206 (1949).
116. Mech J., частное сообщение.
117. Karraker D. G., Ghiorso A., Templeton D. H., Phys. Rev., **83**, 390—393 (1951).
118. Dunlavey D. C., Seaborg G. T., Phys. Rev., **87**, 165 (1952).
119. Zajac B., Phil. Mag., **43**, 264 (1952).
120. Albouy G., J. phys. radium, **13**, 309 (1952).
121. Albouy G., Teillac J., Compt. rend., **232**, 326—328 (1951); **234**, 829—830 (1952).
122. Jarvis C. D., Ross M. A. S., Proc. Phys. Soc. London, **A64**, 535—545 (1951).
123. Bisgard K. M., Proc. Phys. Soc. London, **A65**, 677—678 (1952).
124. Faraggi H., Berthelot A., Compt. rend., **232**, 2093—2095 (1951).
125. Scharif-Coldhaber G., McKeown M., Phys. Rev., **82**, 123—124 (1951).
126. Beling J. K., Newton J. O., Rose B., Phys. Rev., **86**, 797—798 (1952).
127. West D., Dawson J. K., Proc. Phys. Soc. London, **A64**, 586—587 (1951).

128. Beling J. K., Newton J. O., Rose B., Phys. Rev., **87**, 670 (1952).
129. Freedman M. S., Wagner F., Engelkemeir D. W., Phys. Rev., **88**, 1155—1158 (1952).
130. Barton G. W., Robinson H. P., Perlman I. Phys. Rev., **81**, 208—213 (1951).
131. Barton G. W., Report UCRL-670, May 1950; thesis, University of California, Berkeley.
132. Browne C. I., Jr., Report UCRL-1764, June 1952; thesis, University of California, Berkeley.
133. Cork J. M., Branyan C. E., Soddard A. E., Keller H. B., LeBlanc J. M., Childs W. J., Phys. Rev., **83**, 681—682 (1951).
134. Rosenblum S., Valadares M., Guilloz M., Compt. rend., **235**, 238—240 (1952).
135. Persico E., Geoffrion C., Rev. Sci. Instruments, **21**, 945—970 (1950).
136. Snyder C. W., Rubin S., Fowler W. A., Lauritsen C. C., Rev. Sci. Instr., **21**, 852—866 (1950).
137. Farwell G. W., Segrè E., Spano A., Wiegand C. E., Report LA-490, Apr. 25, 1946.
138. Jaffey A. H., Hirsch A., Reports ANL-4286, May 1949, p. 42—47; ANL-4326 Aug. 1949, p. 29—32.
139. Segrè E., Report LA-1010, Chap. 6, March 1947; Phys. Rev., **86**, 21—28 (1952).
140. Kanne W. R., White F. A., Dearnley I. H., Dunham S. B., Report KAPL-64, May 1948.
141. Chiorso A., Higgins G. H., Larsh A. E., Seaborg G. T., Thompson S. G., Phys. Rev., **87**, 163 (1952).
142. Ghiorso A., Bentley W., Paper 22—29 of The Transuranium Elements. Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
143. Hufford D. L., Scott B. F., Paper 16.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
144. Britain J. W., Report CC-3895, Aug. 1946.
145. Westrum E. F., Jr., Paper 16.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
146. Dodson R. W., Graves A. C., Helmholtz L., Hufford D. L., Potter R. M., Povelites J. G., chap. 1 of Miscellaneous Physical and Chemical Techniques of the Los Alamos Project, Nat. Nucl. En. Ser., Div. V, Vol. 3, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1952.
147. Diamond R. M., Street K., Jr., Seaborg G. T., Report UCRL-1034, Dec. 1950.
148. Street K., Jr., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2790—2792 (1950).
149. Boyer C. A., Kulp R. L., Miller R. E., Gifford J. F., Quinn P. J., Sherstin C. W., Report CN-2190, Nov. 1, 1944.
150. Glendenin L. E., Flynn K. F., частное сообщение.
151. Freedman M. S., Jaffey A. H., Wagner F. Jr., May J., Phys. Rev., **89**, 302—309 (1953).
152. Stites J. G., McCarty C. N., Quill L. L., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3142—3143 (1948).
153. Cunningham B. B., частное сообщение.
154. Phipps T. E., Seifert R. L., Simpson O. C., Report CN-3223, Sept. 26, 1945.
155. Phipps T. E., Sears G. W., Seifert R. L., Simpson O. C., Paper 6.1a of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
156. Phipps T. E., Sears G. W., Simpson O. C., Paper 6.1b of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
157. Erway N. D., Simpson O. C., Report CC-3625, Aug. 27, 1946.
158. Simpson O. C., частное сообщение.
159. Thiel W., Report ANL-4326, Aug. 1949, pp. 38—39.
160. Studier M. H., Huizenga J., частное сообщение.
161. Miller D. G., Leboeuf M. B., Report HW-25210, Aug. 1952; Nucleonics, **11** [4], 28—31, (1953).
162. Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 9, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.
163. Jesse W. P., Reports ANL-4944, Dec. 1952, p. 2—10; ANL-4998, March 1953, p. 6—8; Phys. Rev., **88**, 417—418, 1952.
164. Miller D. G., LeBoeuf M. B., Report HW-26852, Feb. 1953.
165. Courant E. D., Rev. Sci. Instruments, **22**, 1003—1005 (1951).
166. Yagoda H., Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions, John Wiley & Sons, New York, 1949.
167. Beiser A., Revs. Modern Phys., **24**, 273—311 (1952).
168. Powell C. F., Occhialini G. P. S., Nuclear Physics in Photographs, Oxford University Press, London, 1947.

169. Yagoda H., Kaplan N., Phys. Rev., **72**, 356 (1947).
170. Feather N., Nuclear Stability Rules, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
171. Chang W. Y., Rosenblum S., Phys. Rev., **67**, 222—227 (1945).
172. Rayton W. M., Wilkins T. R., Phys. Rev., **51**, 818—825 (1937).
173. Studier M. H., Hyde E., Phys. Rev., **74**, 591—600 (1948).
174. Mech J., Keyes R., неопубликованная работа.
175. Jorgensen T., Report MDDC-467, Oct. 1946.
176. Bright W. C., Report MDDC-91, July 1946; Rossi B., Staub H. H., Ionization Chambers and Counters, Nat. Nucl. En. Ser., Div. V, vol. 2, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, p. 210.
177. Kovarik A. F., Adams N. I. Jr., Phys. Rev., **40**, 718—726 (1932); **54**, 413—421 (1938).
178. Calvin M., Heidelberger C., Reid J. C., Tolbert B. M., Yankwich P. F., Isotopic Carbon, chap. 7, John Wiley & Sons, New York, 1949.
179. Стронг Д., Техника физического эксперимента, Ленинградское газетно-журнальное и книжное издательство, 1948, стр. 178.

Глава 17

СВОЙСТВА АКТИНИДОВ И ИХ ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Г. СИБОРГ

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая глава посвящена соответствию химических и атомных свойств трансактиниевых элементов электронной структуре их атомов, а также их положению в периодической системе. В сущности это два различных вопроса, потому что, как и в случае редких земель, указанные элементы займут свое место в периодической системе как единое семейство на основании химических свойств, а не на основании индивидуальных электронных структур их атомов в газообразном состоянии. Сведения о недавно открытых искусственных трансурановых элементах были особенно полезны в этом отношении, и достигнутое к настоящему времени решение указанных вопросов в значительной мере обязано их изучению. Эти вопросы были уже ранее подробно освещены [1, 2], и их обсуждение в настоящей главе строго следует прежнему методу, но проведено с использованием более поздних данных.

До последнего времени наиболее тяжелые естественные элементы — торий, протактиний и уран (атомные номера 90, 91 и 92) — помещались на соответствующие места под переходными элементами шестого периода — гафнием, танталом и вольфрамом, у которых заполняется электронная подгруппа $5d$. Элементы гафний, тантал и вольфрам по своим химическим свойствам напоминают соответствующие переходные элементы пятого периода — цирконий, ниобий и молибден, у которых заполняется подгруппа $4d$.

Однако имеющиеся в настоящее время данные с несомненностью приводят к выводу, что в этой области начинает заполняться электронная подгруппа $5f$. Ниже будут даны доказательства, которые обосновывают предположение [3, 4], что указанное семейство элементов, подобное семейству редких земель, начинается с актиния, так же как семейство редких земель, или лантанидов [5], начинается с лантана. На этом основании данное семейство может быть названо семейством актинидов [3, 4], а появление первого электрона $5f$ следует ожидать у тория, хотя это и не обязательно. Отличительной чертой этого семейства элементов служит то, что характерной для него степенью окисления в водных растворах является $3+$, т. е. та степень окисления, которой обладает член семейства, имеющий семь $5f$ -электронов, и, вероятно, член, имеющий четырнадцать электронов, иными словами, кюриий, а также элемент 103. Изложение в историческом аспекте существовавшего ранее взгляда, что подгруппа $5f$ начинает заполняться где-то у элементов соседних с ураном, дано в приложении к настоящей главе и в других работах [1, 2, 6].

Существует много доказательств правильности высказанной выше точки зрения. Они будут рассмотрены при обсуждении химических свойств актинидов, их спектров поглощения в водных растворах и кристаллах, магнитной восприимчивости, а также кристаллографических и спектроскопических данных.

Следует подчеркнуть, что возможные физические и химические формы существования этих элементов тесно связаны с их электронной структурой, как и в случае всех других переходных элементов, включая редкоземельные. Различия этого типа должны быть сильнее выражены у семейства $5f$, чем $4f$, из-за меньшей прочности связи и меньшего экранирования $5f$ -электронов. Влияние, которое это обстоятельство должно было бы оказывать на различие между семейством редких земель и подобным ему семейством тяжелых элементов, не было достаточно оценено, хотя уже Бор [7] более 25 лет тому назад определенно указал, что из-за отмеченной более слабой связи $5f$ -электронов местоположение начала семейства тяжелых элементов будет затушено. Так, число $5f$ -электронов в атоме данного элемента в газообразном состоянии может отличаться от их числа в металлическом состоянии (причем число электронов, в свою очередь, может изменяться от одной фазы к другой) и возможно также, что ни одна из упомянутых структур не будет соответствовать характерным для данного элемента химическим свойствам, среди которых энергия гидратации и энергия решетки играют важную роль. Место этих элементов в периодической таблице определяется химическими свойствами их соединений, включая спектры поглощения, кристаллографические данные и т. д., подобно тому, как это было в случае редкоземельных элементов, которые были бы размещены в таблице иначе, если бы во внимание принимались только их электронные структуры.

ХИМИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

Если принять, что рассматриваемые элементы составляют семейство актинидов, то для них будет характерным трехвалентное состояние. Это особенно проявляется в повышении устойчивости низших степеней окисления с увеличением порядкового номера. При переходе от урана к америцию становится все труднее осуществить окисление из четырехвалентного состояния до шестивалентного, а в случае кюрия в водном растворе достичь его и совсем невозможно. Подобно этому при переходе от урана к америцию увеличивается трудность окисления из трехвалентного состояния в четырехвалентное, а для кюрия, как показывают факты, добиться такого окисления в кислой среде, повидимому, совсем невозможно. Однако следующий за кюрием элемент берклий может быть окислен в водном растворе из трехвалентного состояния в четырехвалентное; таким образом, становится очевидной аналогия с семейством редких земель, в котором можно окислить Tb (III), взятый в виде окисла, но не Gd (III).

Эти соображения подтверждаются данными табл. 109, в которой приведены окислительно-восстановительные потенциалы [8] для степеней окисления рассматриваемых элементов (III) — (IV) и (IV) — (VI) [9], причем потенциал пары водород — ион водорода принят за нуль.

Таблица 109

Некоторые окислительно-восстановительные потенциалы актинидов
(в 1 M водном растворе)

Порядковый номер	Элемент	Потенциал, в	
		(III) — (IV)	(IV) — (VI)
92	Уран	+ 0,63	— 0,33
93	Нептуний	— 0,14	— 0,94
94	Плутоний	— 0,98	— 1,04
95	Америций	— 2,32	— 1,34
96	Кюрий	< — 2	
97	Берклий	— 1,6	

Большинство работ с кюрием было по необходимости ограничено индикаторными количествами; поэтому невозможно было сделать никаких количественных выводов. Эти работы, однако, привели к определенному качественному заключению о невозможности в кислом водном растворе окислить кюриий до шестивалентного состояния, так же как невозможно окислить Cm(III) до Cm(IV) . Действительно, в ранних исследованиях [10] индикаторные количества кюриия и америция были, например, подвергнуты сильному окислению; при щелочном сплавлении оказалось, что кюриий труднее, чем америций, окисляется из трехвалентного состояния в более высокие степени окисления; вероятно даже, что это окисление вообще невозможно. Эти эксперименты показали также, что америций можно окислить в щелочной среде и таким путем отделить от кюриия. Действительно, Вернеру и Перльману [11, 12], применившим такой сильный окислитель, как гипохлорит, удалось, например, окислить Am(III) в 40%-ном растворе карбоната калия до нерастворимого соединения Am(V) и таким путем добиться его эффективного отделения от Cm(III) , который явно не окисляется даже при таких жестких условиях. Микрохимические опыты Перльмана и сотрудников [13, 14], а также опыты Стефану и Пеннемена [15] с макроскопическими концентрациями Cm^{242} показали, что в водном растворе кюриий существует только в трехвалентном состоянии. Проведение указанных опытов было весьма затруднено высокой удельной α -активностью Cm^{242} , которая вызывает разложение воды с заметной скоростью, с чем связана опасность восстановления уже окисленного кюриия. Возможность иметь значительно более долгоживущий изотоп Cm^{244} , методы получения которого известны, позволит избежать этого затруднения. Эспри, Стефану и Пеннемен [16], применяя макроскопические количества Am^{241} , окислили Am(III) до Am(V) и Am(VI) в кислом растворе таким окислителем, как персульфатные ионы. Однако в результате экспериментов с кюрием [14, 15] обнаружено, что Cm(III) в таких условиях не окисляется, а опыты на индикаторных количествах, проведенные Томпсоном, Кеннингемом и Сиборгом [17], показали, что Bk(III) можно окислить до Bk(IV) этим и даже более слабыми окислителями. Опыты Стрита, Томпсона и Сиборга [18], проведенные на индикаторных количествах, позволили установить, что калифорний или совсем не может быть окислен в кислом растворе выше степени окисления Cf(III) , или скорость этого окисления незначительна.

Это увеличение устойчивости низших степеней окисления, особенно степени окисления (III), с увеличением порядкового номера заметно проявляется также в свойствах кристаллических соединений этих элементов различных степеней окисления. Прекрасной иллюстрацией является рассмотрение твердых, не содержащих кислорода галогенидов этих элементов. Первым элементом (помимо самого актиния), для которого может быть получен трифторид, является уран. Трифторид урана можно получить только при весьма жестких восстановительных условиях, но при переходе к нептуну и плутонию растет легкость восстановления до трифторидов, а также их устойчивость. Для америция не оказалось возможным получить никакого фторида выше тетрафторида [19]; не было также получено иного фторида кюриия, кроме трифторида.

В отношении других галогенидов можно отметить, что для плутония и америция не удалось получить ни хлоридов, ни бромидов, ни иодидов со степенью окисления выше (III) и только для нептуния оказалось возможным получить, помимо хлорида, бромида и иодида нептуния (III), хлорид и бромид со степенью окисления (IV). Для урана известны хлориды, в которых он имеет степень окисления выше (IV), а также хлориды, бромиды и иодиды со степенью окисления (IV). Сказанное выше

подтверждается таблицей 110. В ней приведены все не содержащие кислорода галогениды элементов от актиния до кюрия, которые были получены и оказались устойчивыми в твердом состоянии. Таким образом, химические данные показывают, что будет трудно и, вероятно, даже невозможно получить не содержащие кислорода галогениды кюрия со степенью окисления выше Cm(III) .

Таблица 110

Галогениды некоторых наиболее тяжелых элементов

Элемент	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
^{89}Ac		AcCl_3	AcBr_3	AcI_3
^{90}Th	ThF_4	ThCl_4	ThBr_4	ThJ_4
^{91}Pa	PaF_5 PaF_4	PaCl_5 PaCl_4	PaBr_5	PaJ_5
^{92}U	UF_6 UF_5 UF_4 UF_3	UCl_6 UCl_5 UCl_4 UCl_3	UBr_4	UJ_4 UJ_3
^{93}Np	NpF_6 $\text{NpF}_5(?)$ NpF_4 NpF_3	NpCl_4 NpCl_3	NpBr_4 NpBr_3	NpJ_3
^{94}Pu	PuF_4 PuF_3	PuCl_3	PuBr_3	PuJ_3
^{95}Am	AmF_4 AmF_3	AmCl_3	AmBr_3	AmJ_3
^{96}Cm	CmF_3			

Эти химические данные свидетельствуют, что электроны $5f$ легче удаляются при окислении, чем электроны $4f$, как и следовало ожидать на основании предсказанных более низких значений ионизационных потенциалов для $5f$ -электронов по сравнению с ионизационными потенциалами $4f$ -электронов; это справедливо при условии, что свободная энергия гидратации и свободная энергия решетки не имеют таких значений, которые приводили бы к противоположному эффекту (предположительно это может иметь место). Так, торий (III) не может существовать в водном растворе, а протактиний (IV) и протактиний (III) должны быть неустойчивыми в водном растворе, хотя и имеются данные [20—23], доказывающие существование протактиния в этих валентных состояниях, или вообще с валентностью ниже (V). Что касается соединений в твердом состоянии, то оказалось возможным получить трииодид тория [24—26] и полуторийный сульфид [27] (а также и соединения с более низкими степенями окисления [26, 27]) в довольно жестких восстановительных условиях; представляется также вероятным, что удастся получить многие соединения четырех- и трехвалентного протактиния, как только будут сделаны попытки в этом направлении. В самом деле, Захариазен [28, 29] и Мак-Кэлло [30] на основании полученных ими кристаллографических данных доказали существование двуокиси протактиния со структурой флюорита. Эльсон, Фрид, Селлерс и Захариазен [29, 31] получили PaCl_4 и идентифицировали его кристаллографически по его изоструктурности с UCl_4 , а Захариазен и Плеттингер [32] идентифицировали PaF_4 на основании его изоструктурности с ThF_4 , UF_4 , NpF_4 и PuF_4 . Неизвестно, относятся ли неиспользованные для связи электроны в этих низших степенях окисления к подгруппе $5f$ или подгруппе $6d$ или к их комбинациям, потому что как раз здесь находится область, где энергии связи этих двух типов электронов близки к равенству. Из поведения урана, нептуния и плутония следует заключить, что три $5f$ -электрона удаляются из оболочки довольно легко, но при увеличении порядкового номера трудность их удаления возрастает.

В этой связи интересно отметить, что среди лантанидов не только имеется несколько элементов, могущих существовать в двухвалентном состоянии, которые при окислении до трехвалентного состояния теряют

4f-электроны, но и в газообразном состоянии атомы их, как правило, имеют только два электрона (помимо электронов структуры ксенона), находящихся вне подгруппы 4f (см. табл. 113), хотя устойчивой степенью окисления для этих элементов безусловно является степень окисления (III). Другим, заслуживающим внимания обстоятельством является то, что полуторный окисел церия настолько неустойчив и настолько легко окисляется до двуокиси, что его исключительно трудно получить и сохранить. Как отметил Конник [33], устойчивость трехвалентного состояния у редкоземельных элементов является в равной мере следствием присутствия им значений свободной энергии гидратации и свободной энергии решетки, так же как и величины ионизационных потенциалов.

Америций может иметь степень окисления (II), которая оказывается возможной в связи с наличием семи электронов в подгруппе 5f подобно двухвалентному состоянию непосредственного предшественника гадолиния — европия, элемента также с семью 4f-электронами. Вследствие большей легкости удаления электронов 5f для восстановления трехвалентного америция до двухвалентного может потребоваться значительно более сильный восстановитель, чем для европия. Не исключена возможность, что у америция будет обнаружена способность восстанавливаться в водном растворе до Am (II), хотя вернее всего будет получено соединение двухвалентного америция в твердом состоянии. Томпсон и его сотрудники [10] в предварительных опытах с индикаторными количествами достигли в водном растворе частичного отделения америция [предположительно в виде Am (II)] от кюрия, причем восстановителем служила амальгама натрия, а избирательным носителем америция — сульфат Sm (II). Кроме того, они произвели разделение этих элементов в концентрированном растворе соляной кислоты, применяя в качестве восстановителя барий и хлорид бария в качестве избирательного носителя.

Кюрий с его семью 5f-электронами должен существовать исключительно в трехвалентном состоянии. Это подтверждается всеми данными, полученными как на индикаторных, так и на макроскопических количествах. Однако не будет ничего удивительного, если удастся получить SmO_2 вследствие высокой устойчивости структуры двуокиси (см. стр. 602).

В табл. 111 приведены известные степени окисления лантанидов и актинидов, которые свидетельствуют о наличии сходства между обоими семействами и о большей легкости окисления актинидов. Неточно установленные или необычные состояния в таблице заключены в скобки, состояния с установленным или возможным металлическим характером связи и степенью окисления меньше (III) в таблицу не включены. Эта таблица имеет ограниченное значение и в нее включены степени окисления элементов в кристаллических соединениях, образующихся только в жестких условиях. Однако включение в таблицу лишь тех степеней окисления, которые устойчивы в водных растворах, также имело бы свои недостатки, поскольку существование иона в воде зависит не только от ограничений, налагаемых значениями ионизационных потенциалов, но и от специфических химических процессов гидратации, комплексобразования и окисления или восстановления водой. Наиболее характерные степени окисления актинидов подчеркнуты, с целью показать изменение устойчивости различных степеней окисления при изменении порядкового номера элемента в этом семействе.

Элементы от тория до кюрия получены в металлическом состоянии и их свойства изучены. Все эти металлы сильно и примерно в одинаковой степени электроположительны, в чем проявляется их сходство с редкоземельными металлами и отличие от соответствующих 5d-элементов от гафния (элемент 72) до платины (элемент 78), у которых электро-

положительный характер убывает с возрастанием числа $5d$ -электронов при переходе от гафния к платине. Замечательное сходство актинидов с редкоземельными элементами проявляется также в значениях плотностей металлов. Как америций [34, 35], так и аналогичный ему $4f$ -элемент европий [36] имеют сравнительно низкую плотность. При сравнении с вольфрамом, рением, осмием и иридием такой аналогии не обнаруживается.

Таблица III

Степени окисления лантанидов и актинидов

Лантаниды

Порядковый номер	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Степени окисления	3	3 4	3 4	3	3	2 3	2 3	3	3 4	3

Актиниды

Порядковый номер	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
Элемент	Ac	Th	a	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
Степени окисления	3	(3) 4	(3) 4 5	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4 5 6	(2) 3 (4) 5 6	3	3 4	3

Возможно, что наиболее замечательным химическим доказательством порядка, в котором происходит заполнение электронами подгруппы $5f$ в этой области, были данные, полученные при разделении трехвалентных актинидов и лантанидов методом ионного обмена. Применение катионообменной смолы и раствора цитрата аммония в качестве элюирующего агента в том виде, как оно было разработано в системе Плутониевого проекта [37], привело к удовлетворительному решению трудной задачи полного разделения друг от друга редкоземельных элементов. Трехвалентные актиниды точно так же трудно отделить друг от друга и от редких земель вследствие их большого сходства с редкоземельными элементами. Впервые хорошее отделение трехвалентного америция от юрия было осуществлено Кеннингемом, Томпкинсом и Эспри (1947), применявшими метод ионного обмена. Однако, как показано на рис. 117, сходство в поведении актинидов и лантанидов значительно больше, чем можно судить по одинаковой трудности их разделения. Данные для актинидов взяты из работы Стрита, Томпсона и Сиборга [18]; в качестве катионита пользовались смолой дауэкс-50; элюирование проводили при 87° раствором цитрата аммония, к которому в качестве буфера прибавляли лимонную кислоту до pH 3,5 (общая концентрация цитратных ионов 0,2 M). Данные для лантанидов взяты из работы Кетелле и Бойда [38], в которой пользовались той же смолой в несколько более высокой

колонке и элюирование проводили при 100° таким же цитратным буферным раствором ($\text{pH} = 3,28$). Пунктирные линии на рис. 117 обозначают

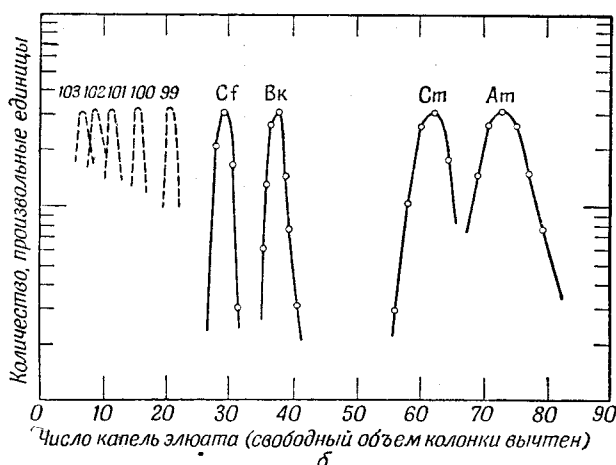
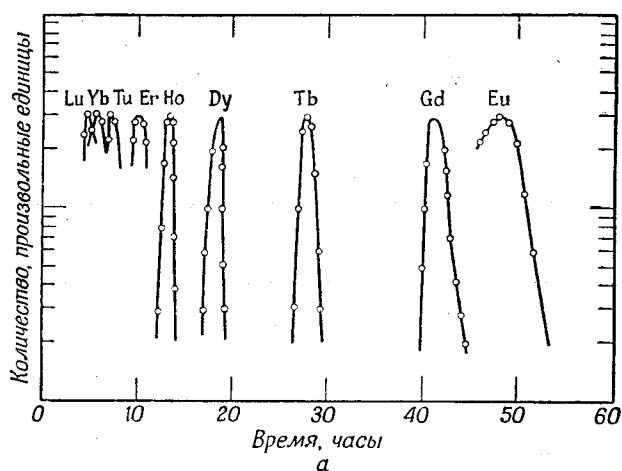


Рис. 117. Сравнительное элюирование гомологичных актинидов и редких земель.

а — редкие земли; б — актиниды.

предсказанные положения элементов 99—103 при элюировании. На рисунке видна замечательная аналогия в расположении калифорния — берклия — кюрия — америция и их редкоземельных гомологов диспрозия — тербия — гадолиния — европия. Промежутки между пиками отражают относительные изменения в ионных радиусах, которые определяют и относительное разделение адсорбционным методом ионного обмена. Можно заметить, что при заполнении электронами подгруппы 5f наблюдается такая же последовательность в изменении ионных радиусов, как и при заполнении подгруппы 4f, и поэтому кажется вполне очевидным, что кюрий представляет середину семейства актинидов, поскольку его положение на кривой элюирования аналогично положению гадолиния. Наличие широкого промежутка между кюрием и берклием (в то время, когда последний еще не был открыт) было предсказано Бойдом [39] при обсуждении способности актинидов к элюированию.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И КРИСТАЛЛАХ

Одним из характерных свойств лантанидов, зависящим от присутствия в их оболочках 4f-электронов, является наличие в спектре этих элементов резких полос поглощения, в значительной мере расположенных в видимой части спектра. Это поглощение обусловлено переходами 4f-электронов, а резкость полос спектра является следствием экранирования электронов, находящихся как в основном, так и в возбужденном состояниях в пределах подгруппы 4f, электронами внешних оболочек.

Спектральные исследования, проведенные с элементами ураном, нептунием, плутонием, америцием и кюрием, показали поразительное сходство этих элементов в отношении спектральных свойств с редкими

землями. Это сходство является дальнейшим доказательством того, что у актинидов заполняется электронами подгруппа 5f. Аналогия между редкими землями и U(IV) в этом отношении много лет назад была отмечена Гольдшмидтом [40], а между редкими землями и U(III) и U(IV) — Эфраимом и Мезенером [41]. Сходство между актинидами и лантанидами более чем качественное; их сложные спектры поглощения одинаково упрощаются при достижении середины обоих семейств, иными словами, при приближении к гадолинию и кюрию, имеющим по семь 4f- и 5f-электронов. К сожалению, наиболее обширная работа по изучению спектров поглощения урана и трансурановых элементов была проведена на растворах, где резкость полос в значительной мере ослабляется, и при помощи приборов со сравнительно невысокой разрешающей способностью.

Оказалось, что при приближении к средней части обоих семейств разность энергий между ближайшим высшим уровнем и основными уровнями f-электронов монотонно и во всё возрастающем размере увеличивается, и для кюрия, как и для гадолиния, она приобретает такое значение, которое обуславливает перемещение полосы поглощения из видимой части спектра в ультрафиолетовую. Так, Вернер и Перльман [42], а также Крейн и Перльман [14] показали, что Sm(III) не обнаруживает заметного поглощения в водном растворе при длинах волн выше 3200 Å. Аналогичные пики для Eu(III) и Am(III) при длинах волн соответственно 4000 и 5000 Å подробно изучены Джонсом и Кеннингемом [43], а также Стовером, Конвейем и Кеннингемом [44, 45], которые показали, что в водном растворе эти пики обнаруживают исключительное сходство даже в отношении их тонкой структуры. Спектры поглощения трехвалентных актинидов в водных растворах изучались многочисленными исследователями системы Плутониевого проекта [46], которые установили, что, как правило, их резкость совершенно поразительна. Резкие полосы поглощения, несомненно обуславливаемые 5f-электронами, обнаружены также и для других степеней окисления плутония [47] и нептуния [48, 49] в водных растворах. Грюен [50] тщательно исследовал очень похожие спектры поглощения NpO_2^+ и PuO_2^{2+} и пришел к выводу, что эти ионы имеют электронную конфигурацию $5f^2$. Наличия таких полос у Np(VI) нельзя было ожидать, и их не обнаружили, поскольку у него имеется только один 5f-электрон, вследствие чего аналогичный электронный переход для него невозможен. Ромер, Фрейман, Шевер и Хемон [51] показали, что вблизи инфракрасных полос поглощения (от 6000 до 14 000 Å) U(IV), Np(V) и Pu(VI), имеющие одинаковую электронную структуру, в водных растворах дают аналогичные пики, обуславливаемые, повидимому, конфигурацией $5f^2$. Они также показали, что у U(III), Np(IV) и Pu(V) равным образом обнаруживаются подобные пики, обуславливаемые, повидимому, конфигурацией $5f^3$.

Лучшим методом сравнения спектров поглощения элементов этих двух семейств является сравнение спектров, полученных на кристаллах. Для многих редкоземельных элементов на основании большого числа измерений было показано, что линии поглощения в таких спектрах весьма резки. Подобные измерения были проведены и для некоторых трансурановых элементов, и результаты, полученные до настоящего времени, указывают на замечательную аналогию между этими двумя семействами. Фрид и Лейтц [52, 53], а также Стовер, Конвей и Кеннингем [44] исследовали спектр поглощения твердого трихлорида америция и обнаружили резкие линии шириной от 1 до 5 Å, которая сравнима с шириной наибо-

лее резких спектров редких земель. В самом деле, резкость в спектре [53] твердого хлорида и бромида америция настолько сильно выражена при комнатной температуре и при 77°K , что с ним можно сравнить только спектр трехвалентного иона европия. Поскольку спектр поглощения последнего обусловлен основным уровнем с шестью $4f$ -электронами, весьма вероятно, что основной уровень трехвалентного америция содержит шесть $5f$ -электронов. Проведены также исследования [53, 54] спектров поглощения твердых тетраоксида и трихлорида урана, тетраоксида нептуния и трихлорида плутония при комнатной температуре и 77°K . Обнаруженная резкость линий указывает на то, что наименее устойчивые электроны этих ионов находятся во внутренней подгруппе $5f$ как в возбужденных, так и в основных электронных состояниях.

Таким образом, резкие полосы поглощения в спектрах этих элементов приписываются электронным переходам внутри подгруппы $5f$, при которых ионы сохраняют конфигурацию $5f^n$ в высших и низших состояниях.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Как указывалось выше, кристаллографические данные служат дополнительным доказательством заполнения подгруппы $5f$ в этой области тяжелых элементов. Гольдшмидт [55—57] уже несколько лет тому назад отметил сходство структур ThO_2 и UO_2 и уменьшение радиуса при переходе к UO_2 . Он истолковал это как указание на наличие $5f$ -электронов у урана. Обнаруженные Захариазеном [28] изоструктурность ThO_2 , PaO_2 , UO_2 , NpO_2 , PuO_2 и AmO_2 [58], а также правильное уменьшение радиусов металлических ионов в этих оксидах были истолкованы им как замечательное доказательство того, что электроны поступают в подгруппу $5f$. Сравнительная легкость образования структуры PaO_2 и AmO_2 при простом нагревании на воздухе, является резкой противоположностью неустойчивости четырехвалентных состояний этих элементов в водных растворах и служит примером сильного стабилизирующего действия кристаллической решетки двуокиси. Оба указанных исследователя выдвинули гипотезу, что рассматриваемые элементы составляют семейство торидов, иными словами, что первый $5f$ -электрон может появиться у первого следующего за торием элемента, которым является протактиний, и что для следующих 14 элементов характерна степень окисления (IV).

Захариазен применил рентгенографический метод для определения молекулярных структур многих соединений актиния, тория, протактиния, урана и трансурановых элементов. Поскольку аналогичные соединения этих элементов оказались изоструктурными, результаты всех этих измерений свидетельствуют о заполнении у перечисленных элементов подгруппы $5f$, потому что аналогичные соединения следующих друг за другом элементов могут иметь одинаковую молекулярную структуру только тогда, когда электроны, последовательно входящие в электронную оболочку, поступают во внутреннюю подгруппу. Захариазен [59] установил, что практически все галогениды различных типов, указанные в табл. 110, имеют структуры, одинаковые для данного типа. Например, все члены ряда $\text{ThF}_4 - \text{PaF}_4 - \text{UF}_4 - \text{NpF}_4 - \text{PuF}_4$ однотипны по структуре, все члены ряда $\text{UF}_3 - \text{NpF}_3 - \text{PuF}_3 - \text{AmF}_3$ также изоструктурны друг с другом; это же справедливо для ряда $\text{UCl}_3 - \text{NpCl}_3 - \text{PuCl}_3 - \text{AmCl}_3$ и др. Конечно, в некоторых случаях (например, у ряда $\text{UBr}_3 - \text{NpBr}_3 - \text{PuBr}_3 - \text{AmBr}_3$) происходит изменение структуры соединений вдоль ряда, однако этого и следовало ожидать на основании сжатия, которое наблюдается при последовательном вхождении электронов в подгруппу $5f$ и полностью с ним согласуется.

Захариазен [59] использовал структурные данные для вычисления ионных радиусов. Эти радиусы прогрессивно уменьшаются при увеличении порядкового номера, совершенно аналогично хорошо известному лантанидному сжатию, наблюдаемому у редкоземельных элементов, соединения которых, в свою очередь, изоструктурны с соответствующими соединениями актинидов. Для иллюстрации этого в табл. 112 приведены ионные радиусы многих актинидов и лантанидов [59].

Таблица 112

Ионные радиусы актинидов и лантанидов

Число 4f- или 5f- электронов	Семейство актинидов				Семейство лантанидов	
	элемент	радиус, Å	элемент	радиус, Å	элемент	радиус, Å
0	Ac ³⁺	1,11	Th ⁴⁺	0,99	La ³⁺	1,04
1	(Th ³⁺) ^a	(1,08) ^b	Pa ⁴⁺	0,96	Ge ³⁺	1,02
2	(Pa ³⁺) ^a	(1,05) ^b	U ⁴⁺	0,93	Pr ³⁺	1,00
3	U ³⁺	1,03	Np ⁴⁺	0,92	Nd ³⁺	0,99
4	Np ³⁺	1,01	Pu ⁴⁺	0,90	Pm ³⁺	(0,98) ^b
5	Pu ³⁺	1,00	Am ⁴⁺	0,89	Sm ³⁺	0,97
6	Am ³⁺	0,99			Eu ³⁺	0,96

^a Природа ионов точно не установлена.

^b Интерполированные значения.

Оптические свойства многих кристаллических солей актинидов, рассматриваемые в гл. 19, также указывают на заполнение в этом семействе подгруппы 5f и на гомологическое сходство с редкоземельными элементами.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Измерения магнитной восприимчивости соединений наиболее тяжелых элементов в принципе должны привести к определению результирующих магнитных моментов в основных единицах и, следовательно, дать представление о квантовых состояниях электронов, обуславливающих эти моменты. В действительности, как установлено на редкоземельных элементах, положение оказалось довольно сложным и на основании сведений о присутствии 5f- или 6d-электронов магнитные свойства самых тяжелых элементов точно предсказать нельзя; во всяком случае это не было сделано. Тем не менее, такие измерения должны были дать и дали некоторые сведения по этому вопросу.

Первые измерения магнитной восприимчивости, которые были проведены на соединениях урана [60—63] и плутония [64], показали, что эти соединения парамагнитны; количественно истолковать полученные результаты трудно. Простое качественное объяснение магнитной восприимчивости Pu (III), Pu (IV) и Pu (VI) заключается в предположении, что Pu (III) имеет пять 5f-электронов, которые удаляются друг за другом при переходе к более высоким степеням окисления. Такое толкование, однако, не является единственно возможным. Поэтому результаты указанных измерений можно рассматривать только как согласующиеся с этой точкой зрения и придающие ей определенный вес, но не являющиеся ее доказательством.

Позднее Хетчисон и Эллиот [65, 66] произвели измерения магнитной восприимчивости многих соединений самых тяжелых элементов в твердом состоянии в широком интервале температур. Указанные исследователи нашли [65, 66], что многие соединения U (IV) ведут себя подобно соединениям Pr (III). Это свидетельствует о том, что данные две группы соединений в отношении f -электронов имеют изоэлектронные структуры (содержащие по два таких электрона). Они обнаружили, кроме того, что температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений U (IV) следует закону Кюри — Вейсса в определенном интервале температур. Посредством экстраполяции по этому закону, они вывели для результирующего магнитного момента значения, весьма близкие к ожидаемым при двух f -электронах. Они также пришли к заключению, что в этом случае поля в кристаллах вызывают более явно выраженный возмущающий эффект, чем у соответствующих элементов с $4f$ -электронами. Измерения, проведенные упомянутыми исследователями [66] на Np(V) , структура которого изоэлектронна со структурой U (IV), также указывают на наличие двух f -электронов. Результаты измерений Грюена [67] заставляют предполагать присутствие $5f$ -электронов с такими орбитальными составляющими магнитных моментов, которые не погашаются у Np(VI) в твердом натрийнептуниацетате; в работе Хетчисона и Грюена [68] при истолковании результатов, авторы исходят из наличия f -электронов в электронных структурах ионов Np(VI) , Np(V) и Np(IV) . Дальнейшие работы Эллиота, Корлиса и Делабара [69], Эллиота [70], Стоннера и Эллиота [71], Саккони [72] и Доусона [73] также указывают на присутствие двух $5f$ -электронов в некоторых соединениях четырехвалентного урана. Хотя результаты некоторых более ранних измерений, проведенных Эллиотом и Льюисом [74] на солях урана и плутония, кажутся слишком сложными и не поддающимися простому объяснению, данные более поздних измерений [75, 76] на соединениях Pu(III) и Pu(IV) , повидимому, лучше всего объясняются наличием конфигураций $5f^5$ и $5f^4$ с частичным погашением орбитальных моментов. Результаты магнитных измерений, проведенных Доусоном и Листером [77, 78] на UO_2 и смесях UF_4 — ThF_4 , истолкованы Доусоном [79] как указание на конфигурацию $6d^2$ для иона U (IV). Подобно этому Тржебятковский и Селвуд [80] считают, что их измерения на твердых разбавленных растворах UO_2 в диамагнитной ThO_2 истолковываются наилучшим образом при допущении наличия у U (IV) $6d$ -электронов, поскольку значение магнитной восприимчивости при бесконечном разбавлении соответствует полному погашению орбитальных составляющих. Подобные опыты Доусона и Листера [81], а также Словинского и Эллиота [82] привели к такому же результату. Такое толкование кажется приемлемым, поскольку уран находится как раз в той области, в которой разность энергий электронов на уровнях $5f$ и $6d$ лежит, повидимому, внутри интервала значений энергии химической связи. Поскольку, однако, довод в пользу конфигурации $6d^2$ основан на наблюдаемом погашении орбитальных составляющих магнитного момента, возможность такого явления при $5f$ -электронах должна быть изучена в дальнейшем.

Хауленд и Кельвин [83] измерили в водных растворах магнитную восприимчивость катионов урана, нептуния, плутония и америция для большинства их устойчивых степеней окисления. Для объяснения наблюдаемых значений магнитной восприимчивости необходимо предположить, что тяжелые атомы имеют электронные конфигурации (сверх структуры радона) типа от $5f^1$ до $5f^6$. Например, Np(VI) имеет структуру $5f$; U (IV), Np(V) и Pu(VI) — $5f^2$; Np(IV) — $5f^3$; Pu(IV) — $5f^4$; Pu(III) — $5f^5$ и Am(III) — $5f^6$. Экспериментально определенные эффективные магнитные

моменты этих ионов, как правило, ниже их теоретических значений и опытных значений для соответствующих лантанидных катионов с конфигурацией $4f^n$, чего и следовало ожидать, принимая во внимание эффект Штарка, обусловливаемый электрическими полями анионов и диполей молекул воды. Некоторые из ошибок теоретических вычислений могут быть отнесены за счет неудачного применения приближения Рассела — Саундерса. То обстоятельство, что магнитные восприимчивости Pu (III) и Am (III) соответственно во много раз ниже восприимчивости Sm (III) и Eu (III), приписывается более широкому расщеплению мультиплетов в атомах актинидов.

Крейн и Кеннингем (1951) измерили мольную магнитную восприимчивость твердого SmF_3 , взятого в виде твердого раствора с содержанием 10% (мол.) LaF_3 , и нашли для нее значение, равное $(26\,500 \pm 700) \cdot 10^{-6}$ единиц CGSM при температуре около 20° , что хорошо согласуется со значением, ожидаемым для структуры $5f^7$ у Sm (III) при допущении связи Рассела — Саундерса. Это является замечательным подтверждением аналогии между кюрием и гадолинием, поскольку для последнего при его конфигурации $4f^7$ также характерна высокая магнитная восприимчивость в трехвалентном состоянии. Крейн, Уоллмен и Кеннингем [84] измерили мольную восприимчивость твердого AmF_3 , для которой они нашли значения (в единицах CGSM $\cdot 10^{-6}$) 1040 ± 300 при 295°K , 1290 ± 300 при 199°K и 1740 ± 300 при 77°K . Эти значения и их температурная зависимость качественно согласуются с конфигурацией $5f^6$, наличием связи Рассела — Саундерса и расщеплением мультиплета между состояниями 7F_0 и 7F_1 , соизмеримым с kT . Ясно видна аналогия между европием и америцием с несколько более низкими значениями магнитной восприимчивости, а также большим расщеплением мультиплета у америция, повидимому, обусловленным его более высоким зарядом.

Доусон [85] установил, что парамагнитное обменное взаимодействие электронов вносит существенный вклад в обычно более низкие значения магнитной восприимчивости актинидных ионов. Он провел измерения на тетрафториде и двуокиси плутония, взятых по методу разбавления Селвуда [80] в виде твердых растворов с изоструктурными диамагнитными соединениями — тетрафторидом и двуокисью тория, и нашел, что магнитная восприимчивость увеличивается с разбавлением, причем значения, полученные для бесконечного разведения, отвечают, по существу, значениям, предсказанным для конфигурации $5f^4$.

В статье, подводящей итоги работам по исследованию магнитной восприимчивости тория, урана и трансурановых элементов, Доусон [86] приходит к выводу, что у этих элементов один, два и, возможно, три неспаренных электрона независимо от порядкового номера всегда находятся в состоянии $6d$, в то время как большее число неспаренных электронов находится в состоянии $5f$. Обнаруженный этим исследователем факт, что магнитная восприимчивость натрийплутонилацетата [87] обусловлена «только спином», сильно способствовал установлению указанной выше точки зрения. По мнению Доусона, это должно указывать на наличие у иона плутонила конфигурации $6d^2$. Основанием для такого суждения послужило сомнительное предположение, что у магнитного момента $5f$ -электронов всегда должна быть орбитальная составляющая. Эллиот [88] путем теоретических рассуждений показал, что вследствие особой природы линейных ионов плутонила результаты, полученные Доусоном, совместимы с наличием у плутонила конфигурации $5f^2$ в согласии с более приемлемым предположением, что нахождение электронов в состояниях $6d$ или $5f$ определяется, в первую очередь, не числом неспа-

ренных электронов, а порядковым номером атомов (с учетом химической природы соединений, в которые входят эти атомы).

Экспериментальные значения магнитной восприимчивости лантанидов и актинилов при комнатной температуре представлены на рис. 118 в порядке, показывающем их замечательную аналогию в этом отношении. Приведенный график имеет приблизительный характер, так как использованные при его построении данные взяты как для водных растворов,

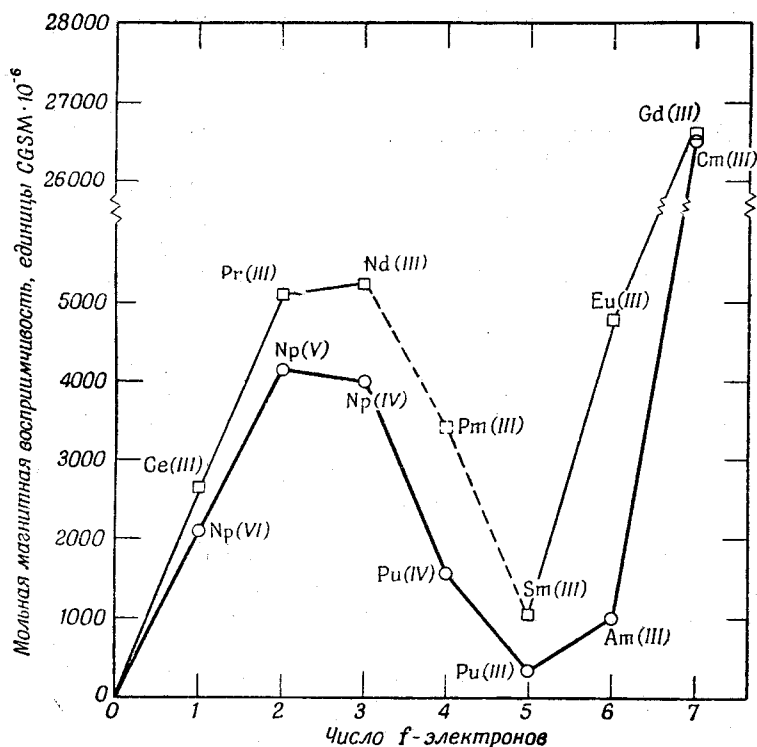


Рис. 118. Молярные магнитные восприимчивости ионов некоторых актинилов и лантанидов.

так и для соединений в твердом состоянии. Эти данные, строго говоря, несравнимы, и даже значения, относящиеся к различным твердым соединениям какого-либо элемента в одной и той же степени окисления, несколько различаются из-за влияния полей кристаллов и обменных взаимодействий. Тем не менее сравнение кажется достаточно надежным, чтобы показать, что магнитные измерения говорят в пользу заполнения подгруппы 5f, как и следовало ожидать на основе учения об актинидах.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Спектроскопические данные также подтверждают учение об актинидах. Кисс, Хемфрис и Лаун [89, 90] исследовали спектр атомов урана и высказали мнение, что нейтральный атом урана на низшем уровне имеет конфигурацию $5f^3 6d 7s^2$ (сверх радоновой), соответствующую месту, занимаемому ураном в семействе, где он является третьим элементом. Другие работы, например Шуурманса и его сотрудников [91, 92], по спектрам газообразных U^+ и U, Мак-Нелли и Гаррисона [93, 94], а также

ван-ден-Боша [95] по U^+ , дали результаты, согласующиеся с такой конфигурацией, если ее принять за основной терм нейтрального атома урана. Другие наблюдения, сделанные на спектрах газообразных Th^+ [96—100], Th^{2+} [101—104] и Th^{3+} [105, 106], показывают, что энергия связи $5f$ -электронов в нейтральном свободном атоме тория весьма близка к энергии связи $6d$ -электронов. Рассел [107] сделал полный анализ рентгенографических данных для радия, тория и урана и пришел к выводу, что у тория энергетический уровень $5f$ -электронов ниже уровня $6d$ и что подгруппа $5f$ начинает заполняться с тория. Данные опытов Кошуа [108] и Фриделя [109] по изучению краев полос поглощения рентгеновских лучей показывают, что заполнение уровня $5f$ начинается по соседству с торием.

Томкинс и Фред [110] произвели качественное сравнение спектров испускания актинидов и лантанидов. Они обнаружили такую глубокую аналогию между средней интенсивностью линий в спектрах америция и европия, что можно с уверенностью сделать вывод о сходстве электронных структур этих элементов в основных состояниях. Отсюда также следует, что атомы газообразного америция имеют конфигурацию $5f^7 7s^2$.

СОПОСТАВЛЕНИЯ И ВЫВОДЫ

В табл. 113 представлены установленные или предсказанные с наибольшей вероятностью электронные конфигурации (сверх структуры радона) основных состояний нейтральных атомов элементов от актиния до калифорния в газообразной форме. Предсказание электронных конфигураций основывалось на учете изменений в химических свойствах при увеличении порядкового номера элементов, а также связанного с этими изменениями прогрессивного понижения энергетического уровня $5f$ по сравнению с уровнем $6d$.

Таблица 113

Предполагаемые электронные конфигурации ^a атомов газообразных актинидов и лантанидов

Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация	Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация
89	Актиний	$6d \ 7s^2$	57	Лантан	$5d \ 6s^2$
90	Торий	$6d^2 \ 7s^2$ (или $5f \ 6d \ 7s^2$)	58	Церий	$4f^2 \ 6s^2$
91	Протактиний	$5f^2 \ 6d \ 7s^2$ (или $5f \ 6d^2 \ 7s^2$)	59	Празеодим	$4f^3 \ 6s^2$
92	Уран	$5f^3 \ 6d \ 7s^2$	60	Неодим	$4f^4 \ 6s^2$
93	Нептуний	$5f^5 \ 7s^2$ (или $5f^4 \ 6d \ 7s^2$)	61	Прометий	$4f^5 \ 6s^2$
94	Плутоний	$5f^6 \ 7s^2$ (или $5f^5 \ 6d \ 7s^2$)	62	Самарий	$4f^6 \ 6s^2$
95	Америций	$5f^7 \ 7s^2$	63	Европий	$4f^7 \ 6s^2$
96	Кюрий	$5f^7 \ 6d \ 7s^2$	64	Гадолиний	$4f^7 \ 5d \ 6s^2$
97	Берклий	$5f^9 \ 7s^2$	65	Тербий	$4f^9 \ 6s^2$
98	Калифорний	$5f^{10} \ 7s^2$	66	Диспрозий	$4f^{10} \ 6s^2$

^a Сверх структуры радона и ксенона.

Для сравнения в таблице приведены электронные конфигурации (сверх структуры ксенона) соответствующих нейтральных редкоземельных элементов [111—113]. Основные состояния для церия и празеодима.

предсказаны [111, 113] с учетом определенных недавно основных состояний однократно ионизованных атомов [114], тогда как состояния протактия, тербия и диспрозия найдены путем интерполяции. Вследствие этого указанные конфигурации остаются под сомнением. Основные состояния неодима [91], самария, европия и гадолиния определены спектроскопически для нейтральных атомов [114] и должны рассматриваться как надежно установленные.

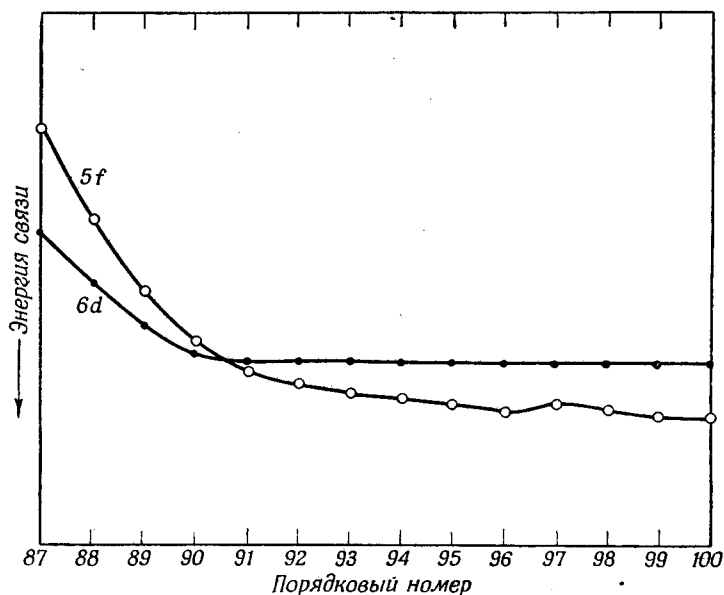
Необходимо подчеркнуть, что отсутствие $5f$ -электронов у тория (или протактиния), если оно будет в конечном счете установлено, полностью согласовывалось бы с представлением о том, что рассматриваемое семейство тяжелых элементов является семейством актинидов. На основе имеющихся данных следует ожидать, что протактиний, или даже уран, является первым элементом, имеющим $5f$ -электроны. Вполне вероятно, однако, что электроны начинают поступать в подгруппу $5f$ ранее урана и что нейтральный протактиний имеет по меньшей мере один $5f$ -электрон. Существенным является то, что у кюрия определено обнаружено семь $5f$ -электронов и что элемент 103, вероятно, должен иметь четырнадцать $5f$ -электронов.

При рассмотрении элементов данного семейства в некоторых случаях может оказаться трудным определенно сказать, к какой из двух подгрупп, $5f$ или $6d$, относятся интересующие нас электроны, поскольку энергия, необходимая для перемещения электронов из одной подгруппы в другую, может быть одного порядка с энергией химической связи. Это наглядно показано работой Истмена и его сотрудников [27]. При изучении ими парамагнитной восприимчивости низших сульфидов тория и урана обнаружено, что относительная устойчивость d - и f -электронов изменяется не только от элемента к элементу, но и от одной степени окисления одного и того же элемента к другой. Многие из описанных выше экспериментальных данных, например легкость окисления до высших состояний и более сложная картина в отношении магнитных восприимчивостей по сравнению с редкоземельными элементами, как и следовало ожидать, указывают на более низкую энергию связи и меньшее электростатическое экранирование внешними электронами $5f$ -электронов по сравнению с $4f$. Размеры этих эффектов кажутся приемлемыми.

Электронная структура может изменяться от соединения к соединению и даже зависеть от физического состояния данного соединения. Более того, нельзя определенно сказать, что электронная конфигурация атомов в газообразном состоянии, например, будет соответствовать конфигурации их в соединениях или в гидратированных ионах в растворе. Действительно, у лантанидов в газообразном состоянии в электронной оболочке только два электрона (сверх структуры ксенона) находятся вне подгруппы $4f$, хотя преимущественной степенью окисления этих элементов безусловно является степень (III). Поскольку разность энергетических уровней таких удаленных подгрупп как $5f$ и $6d$ сравнительно невелика, а влияние резонанса должно быть довольно большим, комбинарованный энергетический уровень может оказаться наиболее низким. Таким образом, правильное, может быть, сказать, что некоторые из этих элементов составляют в рассматриваемом семействе «область $5f - 6d$ », а не просто являются частью семейства $5f$.

Тем не менее накопленные до настоящего времени сведения, повидимому, показывают, что в соединениях элементов данного семейства, начиная с урана, энергетический уровень $5f$ лежит ниже уровня $6d$. Относительное расположение этих энергетических уровней до настоящего времени наиболее неопределенно у тория и протактиния. Как и в случае других переходных рядов, относительный энергетический уровень под-

группы, подвергающейся заполнению, понижается при последовательном добавлении в нее электронов. Можно считать установленным, что у америция и кюрия, а также у последующих членов этого семейства подгруппа $5f$ обладает меньшей энергией, чем подгруппа $6d$. Принимая ту или другую электронную структуру для нептуния и плутония, необходимо учитывать возможную аналогию с их редкоземельными гомологами. Однако поскольку до настоящего времени оказалось невозможным точно определить расположение соответствующих электронов, для газообразных нептуния и плутония в табл. 113 указаны обе возможные структуры. Следует предположить, что в газообразной форме элементы этого семейства начиная с урана не имеют электронов в подгруппе



Р и с. 119. Качественное представление энергии связи электронов у наиболее тяжелых элементов.

$6d$ в основных состояниях, за исключением элементов с заполненной наполовину и полностью заполненной подгруппой $5f$ (кюрия и элемента 103).

Как сообщается в других работах [1, 2], представляется вполне вероятным существование нового интересного типа связи у тех элементов, у которых энергии $5f$ - и $6d$ -электронов (и более удаленных) настолько близки, что и те и другие участвуют в образовании химической связи в соединениях и комплексных ионах. Так, Глюкауф и Мак-Кей [115] считают, что некоторые характерные особенности связи в нитрате уранила, так же как и высокая растворимость нитратов уранила, нептунила и плутонила в кислородсодержащих растворителях, подобных эфиру, свидетельствуют о наличии комплексных ионов с гибридной связью за счет $5f$ -электронов. В противоположность этому Кэцин [116], учитывая подобное поведение переходных элементов типа кобальта, не считает такое объяснение необходимым. Однако Стрит и Сиборг [117] показали, что ионы актинидов с анионами типа ионов хлора образуют такие комплексы, которые по своему поведению существенно отличаются от редкоземельных ионов. Это явление, повидимому, хорошо объясняется

наличием гибридной ковалентной связи с участием $5f$ -электронов. Дальнейшие работы Диамонда, Стрита и Сиборга [118] подтверждают, видимо, это объяснение. Способность урана и трансурановых элементов образовывать ионы типа UO_2^{4+} и UO_2^+ (не образуемые молибденом и вольфрамом) привела Конника и Хьюгеса [119] к предположению, что в образовании связей в таких ионах участвуют f -электроны. Этот интересный вопрос должен послужить темой будущих исследований.

Рисунок 119 дает для каждого из наиболее тяжелых элементов весьма приблизительное качественное представление об энергиях связи $5f$ - и $6d$ -электронов, наиболее легко удаляемых среди присутствующих электронов. Такое ориентировочное представление может найти оправдание только тогда, когда оно помогает в понимании наблюдаемых явлений, и надо надеяться, что в данном случае так оно и есть.

ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И НОМЕНКЛАТУРА

Вскоре после установления понятия «порядковый номер» редкоземельные элементы были надлежащим образом размещены в периодической таблице и она приобрела свою теперешнюю форму. Существует общее согласие относительно различных групп и подгрупп таблицы и расхождения во мнениях касаются только ее лучшего геометрического оформления. Таким образом, даже за не открытыми к тому времени элементами с порядковыми номерами в пределах принятой классификации были уже закреплены определенные места и после открытия этих элементов не было причин для изменения их положений в таблице. Однако сказанное не относится к трансурановым элементам. Их положение в периодической таблице могло быть определено только после экспериментального изучения их свойств, и от этих свойств, повидимому, зависит расположение даже тех элементов (торий, протактиний и уран), которым ранее уже были приписаны определенные места.

Поскольку такое положение выдвигает новую проблему, необходимо тщательно рассмотреть соображения, которые послужили основой для принятой классификации элементов, и попытаться найти общепризнанный критерий, который можно было бы применить к рассматриваемым элементам. Важным критерием являются химические свойства, особенно в водных растворах. Так, например, место редкоземельных элементов в таблице было определено на основании того, что в водных растворах они преимущественно трехвалентны; это свойство не может быть выведено из электронной структуры атомов этих элементов в основных состояниях. Однако спектроскопические данные позволили определить границы переходных рядов (в которых заполняются уровни $3d$, $4d$, $5d$ и $4f$) и обусловили помещение всех переходных элементов в соответствующие подгруппы. Например, все десять переходных $3d$ -элементов от $_{21}Sc$ до $_{30}Zn$ обычно выделяются в подгруппы; это же справедливо для переходных рядов $4d$, $5d$ и $4f$.

В соответствии с этим критерием наилучшим методом размещения актинидов в периодической таблице представляется приведенный на рис. 120, где в числе других показаны четырнадцать элементов с порядковыми номерами от 90 до 103 (включительно) с актинием (элемент 89) в качестве прототипа. Они представлены в виде семейства в нижней части рисунка подобно тому, как обычно располагают 14 редкоземельных элементов с порядковыми номерами от 58 до 71, для которых прототипом является лантан (элемент 57). При этом не предполагается, что данная форма периодической таблицы обладает какими-либо преимуществами.

1	H	1,008	2	He	4,003
3	Li	6,940	4	Be	9,02
11	Na	22,997	12	Mg	24,32
19	K	39,096	20	Ca	40,08
37	Rb	85,48	38	Sr	87,63
55	Cs	132,91	56	Ba	137,36
87	Fr		88	Ra	
21	Sc	45,10	22	Ti	47,90
39	Y	88,92	40	Zr	91,22
57	La	138,92	58	Ce	140,13
89	Ac		90	Th	232,05
23	V	50,95	24	Cr	52,01
41	Nb	92,91	42	Mo	95,95
73	Ta	180,88	74	W	183,92
105			106		
25	Mn	54,93	26	Fe	55,85
43	Tc		44	Ru	101,7
75	Re	186,31	76	Os	190,2
107			108	Pt	195,23
27	Co	58,94	28	Ni	58,69
45	Rh	106,7	46	Pd	106,7
77	Ir	193,1	78	Pt	195,23
109			110	Cd	112,41
29	Cu	63,57	30	Zn	65,38
47	Ag	107,880	48	Cd	112,41
79	Au	197,2	80	Hg	200,61
121			122	Pb	207,21
51	Sb	121,76	52	Te	127,61
83	Bi	209,00	84	Po	
125			126	At	
6	C	12,010	7	N	14,008
14	Si	28,06	15	P	30,98
32	Ge	72,60	33	As	74,91
50	Sn	118,70	51	Sb	121,76
82	Pb	207,21	83	Bi	209,00
124			125	At	
16	S	32,06	17	Cl	35,457
34	Se	78,96	35	Br	79,916
62	Ge	72,60	63	As	74,91
100	Er	167,2	101	Tm	168,934
128			129	Pb	207,21
10	Ne	20,183	11	Na	22,997
18	Ar	39,944	19	K	39,096
36	Kr	83,7	37	Rb	85,48
54	Xe	131,3	55	Cs	132,91
86	Rn		87	Fr	

57	La	138,92	58	Ce	140,13	59	Pr	140,92	60	Nd	144,27	61	Pm		62	Sm	150,43	63	Eu	152,0	64	Gd	156,9	65	Tb	159,2	66	Dy	162,46	67	Ho	163,5	68	Er	167,2	69	Tm	169,4	70	Yb	173,04	71	Lu	174,99
----	----	--------	----	----	--------	----	----	--------	----	----	--------	----	----	--	----	----	--------	----	----	-------	----	----	-------	----	----	-------	----	----	--------	----	----	-------	----	----	-------	----	----	-------	----	----	--------	----	----	--------

89	Ac		90	Th	232,05	91	Pa	231	92	U	238,03	93	Np	237	94	Pu		95	Am		96	Cm		97	Bk		98	Cf		99		100		101		102		103	
----	----	--	----	----	--------	----	----	-----	----	---	--------	----	----	-----	----	----	--	----	----	--	----	----	--	----	----	--	----	----	--	----	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--

Рис. 120. Периодическая таблица, где тяжелые элементы представлены как члены семейства актинидов,
 α — лантаниды; σ — актиниды.

ществами перед многими другими формами, в которых эти элементы размещены в положениях, гомологичных редкоземельным элементам, поскольку очевидно, что указанный принцип может быть осуществлен многими другими способами.

Элементы с порядковыми номерами от 90 до 96 (или первые из них) можно было бы, кроме того, расположить отдельно, ниже элементов 5d, принимая во внимание сходство первых из указанных элементов с элементами 5d. Однако такое расположение представляется нежелательным, поскольку последние члены этой группы не обнаруживают подобного сходства и невозможно, повидимому, провести резкую границу, где это сходство кончается. Следует отметить, что церий, тербий, европий и т. д. можно было бы также разместить в периодической таблице двояко, в соответствии с их двумя степенями окисления, но практически этого не делают. В этой связи интересно напомнить, что первоначально церий помещали в периодической таблице в IV группу под цирконием, но от этого впоследствии повсеместно отказались и стали включать церий в семейство редких земель на тех же основаниях, на которых в него включены остальные члены семейства.

Вслед за предложением (выдвинуть которое позволили накопленные к тому времени данные относительно трансурановых элементов) о помещении наиболее тяжелых элементов в периодической таблице в виде семейства актинидов [4] в печати появилось много статей [6, 112, 120—144] с комментариями относительно этого предложения. Кроме того, ряд высказываний, слишком многочисленных, чтобы их рассматривать в отдельности, появился в учебниках или остался неопубликованным в виде записей лекций. В упомянутых статьях в основном выражается согласие с высказанным предложением, хотя в одних из них приводится иная аргументация, а в других выражается понятие желание познакомиться с доказательствами подробнее. В нескольких статьях [145—149] предпочтение отдается размещению трансурановых элементов в периодической таблице в виде семейства уранидов, причем не принимаются во внимание те данные, которые были приведены относительно их химических свойств. Опубликовано [150—180] много вариантов периодической таблицы, в которых эти элементы рассматриваются как актиниды, гомологичные лантанидам.

Как указывалось выше, весьма важным обстоятельством является наличие семи 5f-электронов у юрия (элемент 96), обладающего устойчивой валентностью 3^+ , что делает его весьма похожим на актиний. Если бы существовало, например, семейство торидов, то элементы 96, 97 и 98 должны были бы обладать устойчивой степенью окисления (IV), а элемент 97 имел бы семь 5f-электронов и обладал бы почти исключительно степенью окисления (IV). Возможность существования такого семейства исключается, повидимому, в связи с известной в настоящее время неустойчивостью америция (IV) в растворах и несомненным отсутствием в водных растворах любой степени окисления юрия, кроме Sm (III), а также устойчивостью трехвалентного состояния берклия и калифорния. Более того, существование трехвалентного урана было бы удивительным с этой точки зрения, поскольку указанный элемент являлся бы вторым членом семейства торидов, для которых характерна степень окисления (IV).

Большинство критических замечаний, направленных против излагаемой точки зрения, может быть сведено к возражениям против номенклатуры. Этому семейству с таким же успехом могло бы быть присвоено и другое название, а не название «актиниды», которое образовано по прямой аналогии с наименованием «лантаниды». Чтобы избежать недоразумений, могущих возникнуть при употреблении термина с окончанием

«иды», напоминающего наименования типа «галогениды», был предложен, например, термин «актиноны» [137]*. Однако такой термин неприемлем из-за его сходства с терминами «протоны», «фотоны» и «нейтроны» (к тому же название «актинон» было давно уже в употреблении для нуклида ${}^{86}\text{Ap}^{219}$). Тем не менее независимо от того, какое название будет окончательно закреплено за этим семейством элементов, его характерные черты, а именно сходство кюрия с гадолинием (и предполагаемое сходство элемента 103 с лютецием), а также непрерывное увеличение сходства с актинием в направлении от тория к кюрию лучше всего могут быть отражены при размещении этих элементов на соответствующих местах под редкоземельными элементами, если желательно, чтобы каждому элементу было отведено только одно место в периодической таблице.

ПРЕДСКАЗАНИЕ СВОЙСТВ ТРАНСКАЛИФОРНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Высказано много предположений о верхнем пределе порядковых номеров, могущих существовать элементов, причем учитывалось, что этот предел может быть обусловлен неустойчивостью атомов или ядер (радиоактивность или спонтанное деление). Если атомная неустойчивость не явится лимитирующим фактором, то на основании экстраполяции ядерных свойств наиболее тяжелых элементов представляется вероятным, что, по крайней мере, у нескольких элементов, следующих сразу за элементом 98, должны существовать изотопы с достаточно большой продолжительностью жизни, которая даст возможность произвести их исследование хотя бы в индикаторных масштабах, после того как будет решен вопрос об их получении в заметных количествах.

Представляется интересным вопрос о том, какими химическими свойствами могут обладать элементы, следующие за калифорнием. Пять элементов, следующих непосредственно за ним, т. е. элементы от 99 до 103, заканчивают вторую половину этого семейства переходных элементов, напоминающих редкие земли. Кажется вероятным, что электроны, поступающие в электронную оболочку при переходе от одного из упомянутых элементов к другому, размещаются в подгруппе $5f$ с энергией, определенно меньшей энергии $6d$ -электронов, и поэтому ни один из этих элементов не должен легко окисляться выше степени окисления (III). Положение этих элементов при элюировании из ионообменных колонок может быть легко предсказано по аналогии с гомологичными им редкими землями, как это показано для элементов от 99 до 103 на рис. 117. Расположенные в конце семейства элементы 102 и 101, особенно первый из них, должны быть способны к восстановлению до двухвалентного состояния подобно иттербию и тулию, а элемент 103 должен быть аналогичным лютецию в отношении полной устойчивости степени окисления (III).

У элемента 104 продолжается заполнение подгруппы $6d$, и он должен быть подлинным экагафнием и в силу этого существовать практически только в четырехвалентном состоянии. После заполнения у следующих элементов подгруппы $6d$ должна заполняться подгруппа $7p$ с достижением структуры инертного газа у гипотетического элемента 118 (при том логически обоснованном предположении, что до этого подгруппа $5g$ заполняется не начинает). Таким образом, элемент 105 должен быть экатанталом, элемент 106 — экавольфрамом и т. д.

* В советской литературе имеются предложения о наименованиях этих семейств «лантаноидами» и «актиноидами». Эти термины не имеют указанных в тексте недостатков. *Прим. ред.*

Таким образом, химические свойства элементов от 99 до 104 включительно могут быть уверенно и вполне точно предсказаны. Положение в периодической таблице последующих элементов можно предсказать благодаря тому, что было точно определено, у какого элемента заканчивается заполнение подгруппы $5f$ (элемент 103), и поэтому их химические свойства могут быть установлены в такой степени, в какой принадлежность обычного элемента к определенной группе периодической таблицы позволяет предсказать химические свойства этого элемента.

К сожалению, предсказания, основанные на систематике радиоактивности [181] и на форме поверхности энергии в области тяжелых элементов, приводят к заключению, что периоды полураспада даже наиболее долгоживущих изотопов элементов с порядковыми номерами выше 100 будут довольно короткими. К тому же скорость самопроизвольного деления у элементов с порядковыми номерами около 100 должна принимать значения, сравнимые со скоростью радиоактивного распада, а у элементов с порядковыми номерами непосредственно выше 100 — значения, для некоторых изотопов превышающие скорость радиоактивного распада; при дальнейшем увеличении порядковых номеров самопроизвольное деление должно вообще стать фактором, определяющим скорость распада. Таким образом, хотя элементы 99 и 100 должны иметь изотопы с достаточно большими периодами полураспада, допускающими проведение химических исследований на индикаторных количествах, подобные исследования элементов 101 и 102 должны быть более трудными из-за их, как ожидают, короткой продолжительности жизни, а периоды полураспада элементов с порядковыми номерами выше 102 должны быть настолько короткими, что химическое исследование этих элементов будет очень затруднительным.

ДОПОЛНЕНИЕ

Давно было известно, что химические свойства тория, протактиния и урана в некоторой мере напоминают свойства элементов $4d$ — циркония, ниобия и молибдена, а также $5d$ — гафния, тантала и вольфрама, и по этой причине в большинстве довоенных учебников, а также химических и физических статей, в которых рассматривалась электронная структура тяжелых элементов, была принята точка зрения, что у них заполняется подгруппа $6d$. В соответствии с этим электронная структура элементов от элемента с порядковым номером 87, следующего за радоном, и до урана (порядковый номер 92) изображалась так, что у элементов 87 (франций) и 88 (радий) следующие по порядку электроны поступают в подгруппу $7s$, а у актиния, тория, протактиния и урана — в подгруппу $6d$ [182]. Многие ранние статьи, появившиеся после классической работы Бора [183], в которой он предложил квантованную ядерную модель атома, были посвящены обсуждению электронной структуры наиболее тяжелых элементов. Многими исследователями признавалось, что следующий за радоном гипотетический инертный газ должен иметь порядковый номер 118, т. е. занимать место, отстоящее на 32 элемента от радона (порядковый номер 86); отсюда следовало, что существует семейство переходных элементов, подобное семейству, находящемуся между ксеноном (порядковый номер 54) и радоном (порядковый номер 86). Ридберг [184] еще в 1913 г. указал на возможность существования такого семейства. Впоследствии стало общепризнанным, что по соседству с ураном должно начинаться некоторое семейство переходных элементов, хотя относительно точного места его начала и участвующих электронных подгрупп единого мнения не было.

Уже во многих самых ранних статьях высказывались предположения о заполнении у этих элементов подгруппы $5f$, что может обусловить существование семейства редких земель подобно тому, как это происходит при заполнении подгруппы $4f$. В результате заполнения подгруппы $4f$ возникает хорошо известное семейство, состоящее из четырнадцати следующих за лантаном редкоземельных элементов с порядковыми номерами от 58 до 71. Интересно остановиться на некоторых ранних, а также более поздних высказываниях для выяснения истории этого вопроса. На ранней стадии его изучения большинство исследователей придерживалось того мнения, что заполнение подгруппы $5f$ должно начинаться с какого-либо элемента, следующего за ураном, иными словами с элемента, который находился далее известных к тому времени элементов.

В одной из ранних статей Бор [185] высказал предположение, что заполнение электронами подгруппы $5f$ может начинаться в этой области; в периодической таблице Бора — Томсона указано, что первый $5f$ -электрон появляется в оболочке элемента с порядковым номером 94. Гольдшмидт [186] полагал, что трансурановые элементы до порядкового номера 96 должны быть гомологами платиновой группы; Ган [187] считал эту точку зрения заслуживающей серьезного рассмотрения. Сугуира и Юри [188], используя старую квантовую теорию, опубликовали результаты своих вычислений, указывавшие, что первый электрон должен входить в подгруппу $5f$ у элемента 95, тогда как Ву и Гудсмит [189] на основе более строгих вычислений пришли к выводу, что их решение уравнения Шрёдингера указывает на появление первого $5f$ -электрона у урана или элемента 93. Мак-Леннан, Мак-Лей и Смит [190] в качестве альтернативы по отношению заполнения подгруппы $6d$ считали, что у тория начинает заполняться подгруппа $5f$. В обзорной статье Дэшмен [191] высказывал сомнение в том, что добавляющиеся электроны занимают уровень $6d$, т. е. признал аналогию с церием и другими лантанидами. Свинне [192] считал, что имеющиеся данные по торию и урану не противоречат вхождению первого $5f$ -электрона в оболочку протактиния или урана, но что это может происходить и далее урана. М. Саха и Н. Саха [193] в противоположность мнению о заполнении подгруппы $6d$ указывали на возможность появления первого $5f$ -электрона у тория. Беккер [194] в качестве альтернативы по отношению помещения тория, протактиния и урана в периодическую таблицу как $6d$ -элементов также отмечал, что в этой области, возможно, начинает заполняться подгруппа $5f$. Карапетов [195] предполагал, что первым элементом, у которого начинает заполняться подгруппа $5f$, может быть элемент 93, а Гроссе [196] как на другую возможность, кроме заполнения подгруппы $6d$, указал на вхождение первого электрона в подгруппу $5f$ у урана. Квилл [197] в значительной мере с целью иллюстрации предложил такое расположение периодической таблицы, при котором в одном случае первый $5f$ -электрон появляется у элемента 95, в другом — у элемента 99. Перрен [198], Руди [199], Карранза [200] и Жанэ [201] на основании общих соображений предложили теорию, согласно которой первый $5f$ -электрон появляется у тория, а Вилляр [202] не так давно указал, что некоторые химические данные подтверждают существование актинидного семейства переходных элементов. Несколько ранее Гольдшмидт [56] на основании проведенных им кристаллографических работ изменил свою первоначальную точку зрения и пришел к заключению, что первый $5f$ -электрон появляется у протактиния, первого следующего за торием элемента. Он, однако, указывал также, что это, возможно, происходит либо ранее — у тория, либо

позднее — у урана, либо где-то среди трансурановых элементов, еще не бывших известными в то время. По аналогии с наименованием семейства лантанидов, которое он выдвинул [5] ранее для редкоземельных элементов на основании того, что прототипом этих 14 элементов, следующих за лантаном, является лантан, Гольдшмидт предложил назвать торидами семейство, состоящее из 14 элементов, следующих за торием. В то же время этот исследователь первым предложил назвать элементы, составляющие это семейство, актинидами, протактинидами или уранидами, если в конечном счете оказалось бы, что оно начинается ранее или позднее тория.

На основании сказанного можно видеть, что, хотя до настоящего времени сделано много интересных и проницательных предположений, электронную структуру и место в периодической таблице этих элементов нельзя рассматривать твердо установленными.

Идентификация трансурановых элементов (последовавшая за открытием Ганом и Штрассманом процесса деления [203]) и изучение их свойств, особенно химических, обусловили получение большого количества дополнительных данных, необходимых для разъяснения этого вопроса.

Как оказывается, при помещении в периодическую таблицу именно трансурановых элементов впервые проявилась действительно определяющая роль химических свойств. Первое определенное доказательство заполнения подгруппы $5f$ в этой области тяжелых элементов было получено Мак-Милланом и Абельсоном [204] при химическом исследовании индикаторных количеств элемента 93 (нептуния); открыв этот первый трансурановый элемент, они могли определенно показать, что по своим химическим свойствам он напоминает уран и совсем не похож на рений, стоящий в периодической таблице непосредственно выше его. Эти превосходные экспериментальные доказательства, по их мнению, указывали на то, что новое подобное редким землям семейство родственных элементов начинается с урана, т. е. является семейством уранидов. Более поздние вычисления Мейера [205] показали, что энергия $5f$ -электронов резко падает, а пространственное распределение их собственных функций резко меняется примерно у элемента 91, и поэтому заполнение подгруппы $5f$ может начинаться у протактиния или урана. Додэ [206], комментируя статью Мейера, сделал некоторые замечания относительно особой природы f -электронов у первых редкоземельных и тяжелых переходных элементов. Согласно вычислениям Капа [207], первый $5f$ -электрон появляется у плутония. Штарке [208] и Бедреар [209] индикаторным опытом с элементом 93 дают такое толкование, что первый $5f$ -электрон появляется у элемента 93, тогда как Штрассман и Ган [210] на основе своих индикаторных опытов с этим элементом считают, что трудно сделать какой-либо вывод. В результате своих первых индикаторных опытов с элементом 94, а также в результате рассмотрения индикаторных исследований элемента 93 Сиборг и Валь [211] в 1942 г. высказали предположение, что это семейство переходных элементов может начинаться ранее и что торий или актиний могут быть нулевыми элементами этого семейства. На основе обширных кристаллографических доказательств, включающих, в частности, изучение трансурановых элементов, Захариазен [212], как и Гольдшмидт, пришел к выводу, что это семейство является семейством торидов. Гольдшмидт [57] считает, что химические свойства нептуния подтверждают эту точку зрения. Смит [213] в своем докладе (Манхаттанский проект) высказывает предположение, что элементы этого семейства являются уранидами. Появились также пространственные классификации элементов [214, 215], в которых наиболее тяжелые элементы,

начиная с тория как гомолога церия, представлены в качестве химических гомологов редкоземельных элементов. Однако в данном случае главные обоснования связаны с соображениями симметрии и легкости построения этих классификаций. Одновременно с первоначальным предположением [3], высказанным в 1944 г., о том, что химические свойства нептуния и плутония указывают на их принадлежность к семейству актинидов, на этой основе было сделано предсказание химических свойств не открытых еще элементов 95 и 96, а в статье, опубликованной через год [4], было дано описание этих к тому времени ставших известными элементов с предсказанными свойствами. Наст и Краккай [143] опубликовали превосходную обзорную статью, в которой сопоставляются свойства трансаактиниевых элементов, рассматриваемых в качестве членов семейства актинидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seaborg G. T., Paper 21.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
2. Seaborg G. T., Nucleonics, **5** (5), 16—36 (1949).
3. Seaborg G. T., Report MUC-GTS-858 and Report CK-1968 (A-2845), July 17, 1944, p. 55 (приложение к [1]).
4. Seaborg G. T., Chem. Eng. News, **23**, 2190 (1945); Science, **104**, 379 (1946).
5. Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G., Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse, No 7, 10 (1925).
6. Hahn O., New Atoms, Elsevier Publishing Co., Inc., New York, 1950.
7. Bohr N., Theory of Spectra and Atomic Constitution, 2d ed, Cambridge University Press, New Ycrk, 1924, p. 112.
8. Latimer W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2d ed., Prentice-Hall, Inc., New York, 1952.
9. Для урана: Brewer L., Bromley L. H., Gilles P. W., Lofgren N. L., Report MDCC-1543, Sept. 20, 1945. Для нептуния: Cunningham B. B., Hindman J. C., (см. также гл. 12). Для плутония: Connick R. E. (см. также гл. 8); Rabideau S. W., Lemons J. F., Report AECD-2903, July 18, 1950, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2895 (1951); Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1798 (1951); Report UCRL-1687, March 1952; Kraus K. A., Paper 3.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949. Для америция: Eyring L., Cunningham B. B., Lohr H. R., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1186 (1952), Report AECD-2897, July 7, 1950; Penneman R. A., Asprey L. B., reported at the 118th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 63, Sept. 1950, p. 28Q; Report AECU-936, Sept. 5, 1950; Perlman I., Street K., Jr. (см. также гл. 14). Для кюрия: Crane W. W. T., Perlman I., Report AECD-2911, Aug. 3, 1950. Для берклия: Thompson S. G., Cunningham B. B., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2798 (1950); Jones M. E., Cunningham B. B., Report AECD-2913, Aug. 1, 1950.
10. Thompson S. G., Morgan L. O., James R. A., Perlman I., Paper 19.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser. Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, 1949.
11. Werner L. B., Perlman I., Report RL-4.5.46, June 1946; Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
12. Werner L. B., Perlman I., J. Am. Chem. Soc., **73**, 495 (1951); Report AECD-1898, Apr. 14, 1948.
13. Werner L. B., Perlman I., Report BC-80, Aug. 1947; Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
14. Crane W. W. T., Perlman I., reported at the 118th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 59, Sept, 1950, p. 27Q; Report AECD-2911, Aug. 3, 1950.
15. Stephanou S. E., Penneman R. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3701 (1952).
16. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1425 (1950).
17. Thompson S. G., Cunningham B. B., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2798 (1950).

18. Street K. Jr., Thompson S. G., Seaborg G. T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4832 (1950).
19. Asprey L. B., Report LADC-1193, July 1952.
20. Bouissières G., Haissinsky M., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2, S54), S256.
21. Haissinsky M., Compt. rend., **226**, 573 (1948).
22. Elson R., Reports ANL-4370, Nov. 23, 1949, ANL-4252, Feb. 17, 1949.
23. Haissinsky M., Bouissières G., Bull. soc. chim France, **18**, 146 (1951).
24. Hayek E., Rehner T., Experientia, **5**, 114 (1949).
25. Hayek E., Rehner T., Frank A., Monatsh., **82**, 575 (1951).
26. Anderson J. S., D'Eye R. W. M., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2, S51), S244.
27. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4019 (1950).
28. Zachariasen W. H., Report MUC-FWHZ-175, 1946.
29. Elson R., Fried S., Sellers P., Zachariasen W. H., Report ANL-WMM-696, Sept. 1950; J. Am. Chem. Soc., **72**, 5791 (1950).
30. McCullough J. D., Report RL-4.5.56, Apr. 1947.
31. Elson R., Fried S., Sellers P., Report ANL-4545, Sept. 1950, p. 9; Zachariasen W. H., Plettinger H. A., Report ANL-4515, Sept. 1950, p. 33.
32. Zachariasen W. H., Plettinger H. A., Report ANL-4552, Nov. 1950, p. 14.
33. Connick R. E., J. Chem. Soc., **1949** (supplementary issue 2, S49), S235.
34. Westrum E. F., Reports RL-4.5.49, Sept. 1946; Report UCRL-46, Jan. 1948.
35. Westrum E. F., Jr., Eyring L., Report UCRL-1055, Feb. 9, 1951; J. Am. Chem. Soc., **73**, 3396 (1951).
36. Yost D. M., Russell H. Jr., Garner C. S., The Rare Earth Elements and Their Compounds, p. 2, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1947.
37. Johnson W. C., Quill L. L., Daniels F., Chem. Eng. News, **25**, 2494 (1947).
38. Kettelle B. H., Boyd G. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1862 (1951).
39. Boyd G. E., Isotopes and Chemistry of the Heavy Elements, Lecture 29, Oak Ridge National Laboratory Reactor Training School Lecture Series, March 17, 1947.
40. Goldschmidt V. M., Fortschr. Mineral. Krist. Petrog., **15**, 93 (1931).
41. Ephraim F., Mezener M., Helv. Chim. Acta, **16**, 1257 (1933); J. Indian Chem. Soc., Ray Memorial Volume, 243 (1933).
42. Werner L. B., Perlman I., Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report AECD-1898, March 1948.
43. Jones B. M., Cunningham B. B., Report UCRL-172, Oct. 1948.
44. Stover B. J., Conway J. G., Cunningham B. B., Report AECD-2915, Aug. 3, 1950.
45. Stover B. J., Conway J. G., Cunningham B. B., J. Am. Chem. Soc., **73**, 491 (1951).
46. Для урана: Howland J. J., Jr., Absorption Spectra of Uranium (III) and Uranium (IV) in Molar Hydrochloric Acid, in Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 6, готовится к печати. Для нептуния: Hindman J. C., Magnusson L. B., LaChapelle T. J., in Report CN-3053, June 1945, J. Am. Chem. Soc., **71**, 687 (1949). Для плутония: Hindman J. C., Ames D. P., in Report CN-3053, June 1945; Hindman J. C., гл. 9 этой книги. Для америция: Cunningham B. B., Paper 19.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949. Для кюрия: Werner L. B., Perlman I., Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, and Report AECD-1898, March 1948.
47. Hindman J. C., Paper 4.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Connick R. E., Kasha M., McVey W. H., Sheline G. E., Paper 4.20 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Moore G. E., Kraus K. A., Paper 4.22 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Kasha M., Repost MDDC-591, Jan. 6, 1947; Betts R. E., Harvey B. G., J. Chem. Phys., **16**, 1089 (1948).
48. Hindman J. C., Magnusson L. B., LaChapelle T. J., Paper 15.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, Vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **71**, 687 (1949).
49. Sjoblom R., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1744 (1951).
50. Gruen D. M., J. Chem. Phys., **20**, 1818 (1952).
51. Rohmer R., Freymann R., Chever A., Hamon P., Bull. soc. chim. France **1952**, 603.
52. Freed S., Leitz F. J., Jr., Report CNL-6, Nov. 1947, p. 46.

53. Freed S., Leitz F. J., Jr., reported at the 113th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 60, Apr. 1948, p. 350; Reports AECD-1890, March 1948, AECU-958; J. Chem. Phys., **17**, 540 (1949).
54. Sancier K. M., Freed S., Report BNL-1008, 1951.
55. Goldschmidt V. M. et al., Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse, No 2, 56 (1926).
56. Goldschmidt V. M., Trav. congr. jubilaire Mendeléeu, **2**, 387 (1937).
57. Goldschmidt V. M., Norsk Fys. Tids., **3**, 179 (1941—1942).
58. Zachariasen W. H., Report MUC-FWHZ-156, Nov. 3, 1945.
59. Zachariasen W. H., Phys. Rev., **73**, 1104 (1948); Acta Cryst., **1**, 265 (1948); J. Chem. Phys., **16**, 254 (1948); гл. 18 этой книги; American Crystallographic Association, Abstracts of Meetings, Pennsylvania State College, Apr. 10—12, 1950.
60. Lawrence R. W., J. Am. Chem. Soc., **56**, 776 (1934).
61. Haraldsen H., Bakken R., Naturw., **28**, 127 (1940).
62. Bommer B., Z. anorg u. allgem. Chem., **247**, 249 (1941).
63. Sucksmith W., Phil. Mag., **14**, 1115 (1932).
64. Calvin M., Report CK-2411, Oct. 1, 1944; Calvin M., Kasha M., Sheline G., Report AECD-2002, 1948; Paper 4.23 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
65. Hutchison C. A., Jr., Elliott N., Phys. Rev., **73**, 1229 (1948); J. Chem. Phys., **16**, 920 (1948).
66. Hutchison C. A., Jr., Elliott N., reported at the 113th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 86, April 1948, p. 520.
67. Gruen D. M., Report ANL-4469, June 7, 1950.
68. Hutchison C. A., Jr., Gruen D. M., reported at the 118th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 89, Sept. 1950, p. 38Q; Gruen D. M., Hutchison C. A., Jr., J. Chem. Phys., **22**, 386 (1954).
69. Elliott N., Corliss L., Delabarre Y., Report BNL-39 (AS-3), p. 47, Dec. 31, 1949.
70. Elliott N., Phys. Rev., **76**, 431 (1949).
71. Stoenner R., Elliott N., Report BNL-82 (S-7), Sept. 1950, p. 46; Report AECU-1390, 1951; J. Chem. Phys., **19**, 950 (1951).
72. Sacconi L., Atti accad. naz. Lincei, **6**, 639 (1949).
73. Dawson J. K., J. Chem. Soc., **1951**, 429.
74. Elliott N., Lewis W. B., reported at the 118th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 90, Sept. 1950, p. 38Q; Report AECD-2910, Aug. 12, 1950.
75. Lewis W. B., Elliott N., Report BNL-82 (S-7), Sept. 1950, p. 48.
76. Dawson J. K., Mandieberg C. J., Davies D., Report AERE-C/R-672, Febr. 1951.
77. Dawson J. K., Lister M. W., J. Chem. Soc., **1950**, 2181; Report AERE-C/R-447, Febr. 1950.
78. Dawson J. K., J. Chem. Soc., **1951**, 2889.
79. Dawson J. K., J. Chem. Soc., **1952**, 1185.
80. Trzebiatowski G. W., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4504 (1950).
81. Dawson J. K., Lister M. W., J. Chem. Soc., **1952**, 5041.
82. Slowinski E., Elliott N., Report BNL-1199.
83. Howland J. J., Jr., Calvin M., reported at the 113th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Ill., Abstract No 87, Apr. 1948, p. 520; J. Chem. Phys., **18**, 239 (1950).
84. Crane W. T., Wallmann J. C., Cunningham B. B., Report UCRL-846, Aug. 1, 1950.
85. Dawson J. K., Report AERE-C/R-851, Jan. 12, 1952; J. Chem. Soc., **1952**, 1882.
86. Dawson J. K., Nucleonics, **10** (9), 39 (1952).
87. Dawson J. K., Report AERE-C/R-876, 1952; J. Chem. Soc., **1952**, 2705.
88. Elliott R. J., Phys. Rev., **89**, 659 (1953).
89. Kiess C. C., Humphreys C. J., Laun D. D., Report A-1747, Feb. 7, 1944.
90. Kiess C. C., Humphreys C. J., Laun D. D., J. Research Natl. Bur. Standards, **37**, 57 (1946); J. Optical Soc. Am., **36**, 357 (1946).
91. Schuurmans P., Physica, **11**, 419 (1946).
92. Schuurmans P., van den Bosch J. C., Dijkwel N., Physica, **13**, 117 (1947).
93. McNally J. R., Jr., Harrison G. R., Report Y-340, Feb. 11, 1949.
94. McNally J. R., Jr., Phys. Rev., **77**, 417 (1950).
95. van den Bosch J. C., Physica, **15**, 503 (1949); Phys. Rev., **80**, 100 (1950).
96. McNally J. R., Jr., J. Optical Soc. Am., **35**, 390 (1945).
97. McNally J. R., Jr., Harrison G. R., Park H. B., J. Optical Soc. Am., **32**, 334 (1942).

98. deBruin T. L., Schuurmans P., Klinkenberg P. F. A., *Z. Physik*, **121**, 667 (1943).
99. deBruin T. L., Klinkenberg P. F. A., Schuurmans P., *Z. Physik*, **122**, 23 (1944).
100. Kessler D., *Physica*, **17**, 913 (1951).
101. Klinkenberg P. F. A., *Physica*, **16**, 618 (1950).
102. Lang R. J., *Can. J. Research*, **A14**, 43 (1946).
103. deBruin T. L., Klinkenberg P. F. A., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **43**, 581 (1948).
104. deBruin T. L., Klinkenberg P. F. A., Schuurmans P., *Z. Physik*, **118**, 58 (1941).
105. Klinkenberg P. F. A., *Physica*, **16**, 185 (1950).
106. Klinkenberg P. F. A., Lang R. J., *Physica*, **15**, 774 (1949).
107. Russell H., Jr., Reports LA-145, Sept. 24, 1944, and MDDC-406, Oct. 22, 1946.
108. Cauchois Y., *J. phys. radium*, **13**, 113 (1952).
109. Friedel J., *Proc. Phys. Soc. London*, **66**, 333 (1953).
110. Tomkins F. S., Fred M., *J. Optical Soc. Am.*, **39**, 357 (1949).
111. Yost D. M., Russell H., Jr., Garner C. S. *The Rare-Earth Elements and Their Compounds*, p. 3—4, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1949.
112. Meggers W. F., *Science*, **105**, 514 (1947).
113. Klinkenberg P. F. A., *Physica*, **13**, 1 (1947).
114. Meggers W. F., *Revs. Modern Phys.*, **14**, 96 (1942) (обзорная статья со ссылками на оригинальные работы по спектрам редкоземельных элементов).
115. Glueckauf E., McKay H. A. C., *Nature*, **165**, 594 (1950).
116. Katzin L. I., *Nature*, **166**, 605 (1950); см. Glueckauf E., McKay H. A. C., *Nature*, **166**, 605 (1950) for answer to Katzin.
117. Street K., Jr., Seaborg G. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2790 (1950).
118. Diamond R. M., Street K., Jr., Seaborg G. T., Report UCRL-1434, Aug. 1951; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1954).
119. Connick R. E., Hugus Z. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6012 (1952).
120. Zimens K. E., *Festskr. J. Arvid Hedvall*, **1948**, 635; *Svensk Kem. Tids.*, **62**, 187 (1950).
121. Harvey G. B., *Nucleonics*, **2** [4], 30 (1948).
122. Spence R., *Research*, **2**, 115 (1949).
123. Maddock A. G., *Research*, **1**, 690 (1948).
124. Purkayastha B. C., *Nucleonics*, **3** [5], 2 (1948).
125. Hardwick T. J., *Proc. Conf. Nuclear Chem.*, McMaster University, Canada, Part 1, 44 (1947).
126. Hahn O., *Künstliche Neue Elemente*, Verlag Chemie, Berlin, 1948.
127. Emeleus H. J., *Nature*, **163**, 624 (1949).
128. Emeleus H. J., *Rev. Geofisica*, **VIII**, No 5, 30—31 (1950), p. 249.
129. Flügge S., *Naturw.*, **22**, 1 (1949).
130. Lister M. W., *Quart. Revs.*, **4** [1], 25 (1950).
131. Broda E., *Oesterr. Chem. Ztg.*, **50**, 100 (1949).
132. Baxter J. P., *School Sci. Rev.*, **30**, 318 (1949).
133. Саркисов Э. С., *ЖФХ*, **24**, 487 (1950).
134. Emeleus H. J., *Science Progress*, **38**, 609 (1950).
135. Phillip P., *Anais assoc. quim. Brasil*, **8**, 112 (1949).
136. Dodd R. E., Robinson P. L., *Ann. Repts. Progress Chem. (Chem. Soc. London)*, **46**, 86 (1949).
137. Dodd R. E., Robinson P. L., *Ann. Repts. Progress Chem. (Chem. Soc. London)*, **45**, 82 (1948).
138. Dodd R. E., Robinson P. L., *Ann. Repts. Progress Chem. (Chem. Soc. London)*, **44**, 50 (1947).
139. Van Spronsen J. W., *Chem. Weekblad*, **47**, 55 (1951).
140. Schenk P. W., *Angew. Chem.*, **63**, 141 (1951); см. также Schenk P. W., *Monatsh.*, **83**, 1011 (1952); Hayek E., *Monatsh.*, **83**, 1210 (1952).
141. Албанский В. Л., *ЖОХ*, **21** [83], 1393 (1951).
142. Melander L., *Svensk Kem. Tids.*, **63**, 311 (1951).
143. Nast R., Krakay T. V., *Fortsch. Chem. Forsch.*, **2**, 484 (1952).
144. Rydberg J., *Elementa*, **35**, 1 (1952).
145. Paneth F. A., *Discovery*, **9**, 286 (1948).
146. Haissinsky M., *J. Chem. Soc.*, **1949** (supplementary issue 2, S50; S241; *Bull. soc. chim. France*, [5] **16**, 668 (1949); *J. chim. phys.*, **47**, 415 (1950); *Experientia*, **9**, 117 (1953).
147. Coryell C. D., *Record Chem. Progress Kresge-Hooker Sci. Lib.*, **12**, 55 (1951); *J. Chem. Education*, **29**, 62 (1952).
148. Wylie A. W., *Roy. Australian Chem. Inst. J. Proc.*, **17**, 446 (1950).

149. Miles G. L., *Rev. Pure Applied Phys.*, **2**, 163 (1952).
150. Wheeler T. S., *Chemistry and Industry*, **1947**, 639.
151. Summons B. M., *J. Chem. Education*, **24**, 588 (1947).
152. Villar G. E., *Bol. soc. quim. Peru*, **13**, 73 (1947).
153. Orregaard A. G., *J. Chem. Soc.*, **1948**, 318—321.
154. Ахумов Е. И., *ЖОХ.*, **17**, 1241 (1947).
155. Scherer G. A., *J. Chem. Education*, **26**, 133 (1949).
156. Wrigley A. N., Mast W. C., McCutcheon T. P., *J. Chem. Education*, **26**, 216, 248 (1949).
157. Finke W., *Z. Physik*, **126**, 106 (1949).
158. Scheele F., *Z. Naturforsch.*, **4a**, 137 (1949); **5a**, 11 (1950).
159. McCutcheon K. B., *J. Chem. Education*, **27**, 17 (1950).
160. Штандель А. Е., *ЖОХ.*, **19**, 981 (1949).
161. Schenk P. W., *Oesterr. Chem. Ztg.*, **50**, 52 (1949).
162. Clark J. D., *Science*, **111**, 661 (1950).
163. Grébine T., *Bull. soc. chim. France*, [5] **15**, 473 (1948).
164. Dubbernell G., *Iron Age*, **158**, 51 (1946).
165. Фаустов А. П., *ЖОХ.*, **19**, 349 (1949).
166. Мурашов Г. М., *ЖОХ.*, **19**, 353 (1949).
167. Албанский В. Л., *ДАН СССР*, **75**, 209 (1950).
168. Glockler G., Попов А. И., *J. Chem. Education*, **28**, 212 (1951).
169. Keller R. N., *J. Chem. Education*, **28**, 312 (1951).
170. Hurtado Acera L., *Ion*, **11**, 448, 464 (1951).
171. Nakala R., *J. Phys. Chem.*, **56**, 178 (1952).
172. Aucken L., *Chemistry and Industry*, **1951**, 912.
173. Агафшин Н. П., *ЖОХ.*, **22**, 177 (1952).
174. Strack H., *Chem. Ztg.*, **76**, 42 (1952).
175. de Groot W., Bakker C. J., *Nederland. Tijdschr. Natuurk.*, **18**, 113 (1952).
176. Zapffe C. A., *Trans. Am. Soc. Metals*, **38**, 239 (1947).
177. Krishen A., *J. Sci. Ind. Research India*, **11A**, 138 (1952).
178. Glockler G., Попов А. И., *J. Chem. Education*, **29**, 358 (1952).
179. Fornoff F. J., Post G. I., Rhoda R. N., Collier H. E., Jr., *J. Chem. Education*, **29**, 626 (1952).
180. Szabo Z. G., Lakatos B., *Research*, **5**, 590 (1952).
181. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **77**, 26 (1950).
182. Latimer W. M., Hildebrand J. H., *Reference Book of Inorganic Chemistry*, p. 519, The McMillan Co., New York, 1940; Taylor H. S., Glasstone S., *Treatise on Physical Chemistry*, Vol. I, p. 298, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1942; *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1950; Richtmeyer F. K., Kennard E. H., *Introduction to Modern Physics*, p. 707, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1942.
183. Bohr N., *Phil. Mag.*, **26**, 1, 476 (1913).
184. Rydberg J. R., *Lunds Univ. Arsskr.*, **2** [18], 9 (1913).
185. Bohr N., *Nature*, **112**, 30 (1923).
186. Goldschmidt V. M., *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse*, No 4, 23 (1924).
187. Hahn O., *Z. angew. Chem.*, **42**, 924 (1929).
188. Sugaira Y., Urey H. C., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd.*, **7** [13], 3 (1926).
189. Wu T. Y., Goudsmit S., *Phys. Rev.*, **43**, 496 (1933); Wu T. Y., *Phys. Rev.*, **44**, 727 (1933).
190. McLennan J. C., McLay A. B., Smith H. C., *Proc. Roy. Soc. London*, **A112**, 76 (1926).
191. Dushman S., *Chem. Revs.*, **5**, 137 (1926).
192. Swinne R., *Z. Tech. Physik*, **7**, 203 (1926).
193. Saha M. N., Saha N. K., *Treatise on Modern Physics*, p. 583, 588, The Indian Press, Ltd., Allahabad and Calcutta, 1934.
194. Bakker C. J., *Nederland. Tijdschr. Natuurk.*, **7**, 305 (1940).
195. Karapetoff V., *J. Franklin Inst.*, **210**, 609 (1930).
196. Grosse A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 440 (1935); *Ber.*, **61**, 233 (1928), *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1742 (1930).
197. Quill L. L., *Chem. Revs.*, **23**, 87 (1938).
198. Perrin J., *Grains de Matière et de Lumière*, II-30, Hermann and Cie, Paris, 1935.
199. Rudy R., *Rev. gén. sci.*, **38**, 671 (1927).
200. Carranza M., *Bol. soc. quim. Peru*, **1** [6], 41 (1935).
201. Janet C., *Concordance de l'arrangement quantique, de base, des électrons planétaires des atomes, avec la classification scalariforme, hélicoïdale, de éléments chimiques*, privately printed, Beauvais Imprimerie départementale de L'Oise, France, 1930.

202. Villar G. E., Bol. facultad ing. Montevideo, **5**, 233 (1938); Anais acad. brasiliense, **12**, 51 (1940); J. Chem. Education, **19**, 329 (1942); Bol. facultad ing. Montevideo, **4**, 77 (1950); Quimica Industrial (Uruguay), **2**, 99 (1951).
203. Hahn O., Strassmann F., Naturw. **27**, 11, 89, 163 (1939).
204. McMillan E. M., Abelson P. H., Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
205. Goeppert-Mayer M., Phys. Rev., **60**, 184 (1941).
206. Daudel R., Compt. rend., **217**, 396 (1943).
207. Cap F., Experientia, **6**, 291 (1950).
208. Starke K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **251**, 251 (1943).
209. Bedreag C. G., Naturw., **31**, 490 (1943).
210. Strassmann F., Hahn O., Naturw., **30**, 256 (1942).
211. Seaborg G. T., Wahl A. C., Report A-135, March 19, 1942; Paper 1.6 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, 1949; J. Am. Chem. Soc., **70**, 1128 (1948).
212. Zachariasen W. H., Reports CK-1518, p. 3, March 1944, CN-1807, June 1944.
213. Smyth H. D., Atomic Energy for Military Purposes, par. 6.35, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1945.
214. Djounkovsky G. E., Kavos S., J. phys. radium, [8] **5**, 53 (1944).
215. Talpain L., J. phys. radium, [8] **6**, 176 (1945).

Глава 18

КРИСТАЛЛОХИМИЯ 5-*f* ЭЛЕМЕНТОВ

В. ЗАХАРИАЗЕН

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая глава представляет собой обзор результатов изучения кристаллических структур соединений элементов от актиния (порядковый номер 89) до америция (порядковый номер 95).

Исследования плутония и нептуния проводились главным образом в годы второй мировой войны, америция — в основном в 1946, актиния — в 1947 и протактиния — в 1950 и 1951 гг. Структурные определения почти всех соединений этих новых редких элементов были проведены в то время, когда в распоряжении исследователей имелись только микрограммовые количества этих элементов. Экспериментальное получение удовлетворительных рентгенограмм на таких малых образцах не представляло серьезных затруднений. Для преодоления встречающихся трудностей требовалось лишь небольшое усовершенствование существующей экспериментальной техники. При благоприятных условиях удалось получить порошковые рентгенограммы хорошего качества даже на таких малых навесках, как 2 *мкг*.

Все микрообразцы содержались в тонкостенных капиллярах из стекла пирекс или кварцевого стекла. Это обуславливалось несколькими причинами. Во-первых, многие из изучаемых соединений в высшей степени гигроскопичны или устойчивы только в инертной атмосфере. Во-вторых, стеклянная оболочка предохраняла фотопленку от действия α - и β -излучений, испускаемых исследуемыми образцами. В-третьих, из-за малого количества имевшихся веществ было крайне важно предохранить от случайной потери драгоценные микрограммы образца. Наконец, применение заплавленных капилляров, эффективно предотвращавшее радиоактивное рассеяние, было важно с точки зрения создания условий работы, безопасных для здоровья. Было установлено, что толщина стенок около 15 μ является приемлемым компромиссом для удовлетворения противоречивых стремлений к уменьшению поглощения рентгеновских лучей с одной стороны и к увеличению прочности материала с другой. Серьезные трудности, связанные с почернением фотопленок под действием γ -активных дочерних продуктов, возникали только при работе с актинием. Во избежание ненужных операций по переносу вещества получение многих микрообразцов проводили в самих капиллярах.

Расшифровка рентгенограмм представляла значительно большие трудности, чем сама экспериментальная работа с образцами столь малых размеров. Основы химии новых элементов не были известны, для надежного определения состава непосредственно микрохимическим анализом имелись в наличии слишком небольшие количества вещества, и даже плотность образцов в отдельных случаях была неизвестна. Конечно, был известен метод получения каждого образца, однако из-за многих трудностей, присущих химическим операциям с такими небольшими количествами вещества, и из-за того, что свойства новых элементов были

неизвестны, знания метода получения часто оказывалось совершенно недостаточно для правильного предсказания того, какое именно соединение могло присутствовать в данном образце. Действительно, рентгенографические исследования часто показывали, особенно в ранних работах по плутонию, что образцы содержат две или большее число фаз.

В обычных условиях исследования кристаллических структур принимаются на химически определенных веществах с известной плотностью. В противоположность этому первоначальной целью рентгенографического исследования образцов плутония, нептуния, америция, актиния и протактиния было именно определение химического состава различных образцов, с тем чтобы основные химические свойства указанных элементов могли быть установлены в то время, когда имелись лишь их микрограммовые количества. Однако чтобы получить возможность установить химическую природу образца, во многих случаях было необходимо провести частичное структурное исследование. Таким образом, установление химической природы и определение кристаллической структуры соединений становились тесно связанными частями одного и того же исследования.

Понятно, что при структурных исследованиях соединений тория и урана не было затруднений, связанных с недостатком вещества. Эти работы проводили обычными методами. По той же причине для соединений тория и урана получены более полные структурные данные, чем для соединений более редких элементов.

Большинство данных о кристаллических структурах по отдельным соединениям или группам соединений элементов от актиния до америция появилось сначала в секретных отчетах. Результаты работ, проведенных в годы второй мировой войны, были помещены главным образом в отчетах Лаборатории колледжа штата Айова в Эймсе и Металлургической лаборатории университета в Чикаго (обе лаборатории в системе Манхаттанского проекта). Результаты работ, проведенных после войны, появились сперва в отчетах Комиссии атомной энергии США, в частности в отчетах, изданных Радиационной лабораторией Калифорнийского университета в Беркли, Институтом по атомным исследованиям колледжа штата Айова и Аргонской национальной лабораторией в Чикаго. Значительная часть данных о кристаллических структурах, первоначально помещенных в секретных отчетах, появилась затем в открытой литературе (главным образом в «Acta Crystallographica»). Литературные ссылки, относящиеся к данным о кристаллической структуре отдельных соединений элементов от актиния до америция, в тексте этой главы не приводятся. Все библиографические ссылки приведены в табл. 139, содержащей почти полный перечень соединений, для которых имеются данные о кристаллической структуре.

ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Валентные состояния, наблюдавшиеся у элементов от актиния до америция, указаны в табл. 114. Соединения, соответствующие «субнормальным» валентным состояниям, например ThS , Th_2S_3 , PaO , US , NpO и PuO , имеют металлический характер. Данные о кристаллических структурах этих соединений не поддаются толкованию на основе обычных правил валентности. Эти валентные состояния считаются «субнормальными» потому, что кажущаяся валентность рассматриваемых элементов в данных соединениях меньше валентности, наблюдаемой в их нормальных неметаллических соединениях.

В табл. 114 подчеркнуты те валентные состояния этих элементов, которые преобладают в кристаллах. В водных растворах в результате

образования. кислородсодержащих радикалов стабилизируются некоторые валентные состояния, которые реже встречаются в кристаллах, например пятивалентное состояние нептуния, плутония и америция. В гл. 8 приведены сведения об относительной устойчивости различных валентных состояний в растворе, выраженной через окислительно-восстановительные потенциалы.

Таблица 114

Валентности, преобладающие у элементов от актиния до америция

Элементы	Валентность ^a					
	1+	2+	3+	4+	5+	6+
Актиний			<u>X</u>			
Торий		O	<u>O</u>	<u>X</u>		
Протактиний		O		<u>X</u>	<u>X</u>	
Уран		O	X	<u>X</u>	<u>X</u>	<u>X</u>
Нептуний		O	<u>X</u>	<u>X</u>	S	<u>X</u>
Плутоний		O	<u>X</u>	<u>X</u>	S	X
Америций		O	<u>X</u>	<u>X</u>	S	X

^a X — истинные валентности, наблюдавшиеся у соединений в твердом состоянии; S — валентности, до настоящего времени известные только в растворах; O — субнормальные валентности. Подчеркнуты преобладающие валентности в твердом состоянии.

В табл. 115 приведены для сравнения валентности элементов от цезия до гафния. Ко времени написания данной главы для этих элементов был известен только один пример субнормальной валентности (в соединении CeS), но в дальнейшем будут, вероятно, обнаружены и другие случаи.

В отношении природы химической связи принято говорить о четырех главных типах: ионной, ковалентной, металлической и вандерваальсовой. В некоторых случаях накопленный опыт позволяет предсказать характер химической связи в кристаллической структуре по химическому составу вещества. Так, например, можно правильно предсказать преимущественно ионный характер связи U—F в Na₂UF₆, ковалентный характер связи U—O в радикале уранила и металлическую природу связи U—Si в USi₂. Однако часто не так легко бывает правильно предсказать природу химической связи. Например, то обстоятельство, что связь металл—сера имеет в основном ионный характер в As₂S₃ и Pu₂S₃, но преимущественно металлический в Np₂S₃, не может быть предсказано при имеющихся в настоящее время знаниях.

Надежные выводы относительно природы химической связи должны основываться на детальном знании кристаллической структуры, включая экспериментально определенные межатомные расстояния. С учетом соображений подобного рода найдено, что связь в As₂S₃, Pu₂S₃ и Am₂S₃ главным образом ионная, а в Th₂S₃, U₂S₃ и Np₂S₃ преимущественно металлическая. Подобно этому структура, найденная для ряда ThCl₄—NpCl₄, имеет смысл только в том случае, если предположить, что связь металл—хлор имеет более ковалентный, нежели ионный характер. Флюоритная структура для ряда ThO₂—AmO₂ сама по себе совместима как с ионным,

так и с ковалентным характером связи между атомами металла и кислорода. Наблюдаемые межатомные расстояния, однако, примерно на $0,10 \text{ \AA}$ меньше тех, которые следовало бы ожидать для чисто ионной связи; это позволяет предполагать, что ковалентный характер связи здесь может быть преобладающим.

Таблица 115

Преобладающие валентности элементов от цезия до гафния

Элементы	Валентности ^a			
	1+	2+	3+	4+
Цезий	X			
Барий		X		
Лантан			X	
Церий		O	X	X
Празеодим			X	
Неодим			X	
Прометий				
Самарий		X	X	
Европий		X	X	
Гадолиний			X	
Тербий			X	X
Диспрозий			X	
Эрбий			X	
Гольмий			X	
Тулий			X	
Иттербий		X	X	
Лютеций			X	
Гафний				X

^a X — истинные валентности, наблюдавшиеся у соединений в твердом состоянии; O — субнормальные валентности.

Для понимания кристаллохимии исключительно полезным является представление об атомных и ионных радиусах. Поэтому нижеследующий раздел посвящен радиусам рассматриваемых элементов в кристаллах.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ

Связь вандерваальсового типа между атомами рассматриваемых элементов не представляет интереса при настоящем обсуждении. Дальнейшее изложение поэтому будет касаться только радиусов, соответствующих ионной, ковалентной и металлической связям.

Ионные радиусы. Первоначальный ряд значений ионных радиусов, данный Гольдшмидтом [1], а также ряд, приведенный Паулингом [2], являются неудовлетворительными, поскольку они приводят к расхождениям порядка $0,15 \text{ \AA}$ между наблюдаемыми межионными расстояниями и расстояниями, вычисленными по этим ионным радиусам. Соображения, приводимые в этой главе, основаны поэтому на пересмотренных значениях ионных радиусов.

Предполагается, что межионное расстояние D может быть представлено уравнением

$$D_N = R_G + R_A + \Delta_N - K, \quad (1)$$

в котором N — координационное число катиона, R_C — стандартный радиус катиона, R_A — стандартный радиус аниона, Δ_N — поправка на координационное число. Второй поправочный член K равен нулю, если связь имеет преобладающе ионный характер.

Если энергия решетки удовлетворяет уравнению

$$\Phi = -\frac{A}{D} + \beta e^{-\alpha D}, \quad (2)$$

то поправку Δ_N можно выразить следующим образом:

$$\Delta_N \simeq \frac{n+1}{n-1} \frac{1}{\alpha} \ln \frac{N}{6}, \quad (3)$$

где n — показатель степени, характеризующий отталкивание по Борну, который можно принять равным приблизительно 10. При подстановке численных значений получаются результаты, представленные в табл. 116.

Пересмотренные стандартные радиусы ионов с конфигурацией инертного газа приведены в табл. 117; ионные радиусы, полученные для редкоземельных элементов и элементов от актиния до америция, сведены в табл. 118 и 119.

Значения радиусов, указанных в табл. 117 и 118, были выведены из экспериментально определенных расстояний металл — фтор при использовании уравнения (1) и из значения $1,33 \text{ \AA}$ для радиуса фтора.

Ковалентные радиусы. Вполне удовлетворительные значения ковалентных радиусов даются главным образом Паулингом [3]. Эти значения использованы в настоящей главе; их нужно лишь дополнить значениями радиусов для элементов от актиния до америция.

Таблица 116

Поправки на координационные числа

№	$\Delta_N, \text{ \AA}$	№	$\Delta_N, \text{ \AA}$
1	—0,50	7	0,04
2	—0,31	8	0,08
3	—0,19	9	0,11
4	—0,11	10	0,14
5	—0,05	11	0,17
6	0	12	0,19

Таблица 117

Ионные радиусы элементов, \AA

Валентность	Элемент и радиус	Элемент и радиус	Элемент и радиус	Элемент и радиус	Элемент и радиус	Элемент и радиус
2—		O 1,46	S 1,90	Se 2,02	Te 2,22	Po 2,30
1—		F 1,33	Cl 1,81	Br 1,96	J 2,19	At 2,27
1+	Li 0,68	Na 0,98	K 1,33	Rb 1,48	Cs 1,67	Fr 1,75
2+	Be 0,30	Mg 0,65	Ca 0,94	Sr 1,10	Ba 1,29	Ra 1,37
3+	B 0,16	Al 0,45	Sc 0,68	Y 0,88	La 1,04	Ac 1,11
4+		Si 0,38	Ti 0,60	Zr 0,77	Ce 0,92	Th 0,99
5+				Nb 0,67		Pa 0,90
6+						U 0,83

Экспериментальные данные, позволяющие вывести надежные значения радиусов, немногочисленны. Поэтому значения радиусов для ординарной связи, приведенные в табл. 120, возможно, придется пересмотреть по мере дальнейшего накопления экспериментальных данных.

Таблица 118

Ионные радиусы лантанидов в различных валентных состояниях

Элемент	Ионный радиус, Å			
	при указанной валентности элемента			
	1+	2+	3+	4+
Цезий	1,67			
Барий		1,29		
Лантан			1,04	
Церий			1,02	0,92
Празеодим			1,00	0,90
Неодим			0,99	
Прометий			(0,98)	
Самарий		1,11	0,97	
Европий		1,09	0,96	
Гадолиний			0,94	
Тербий			0,92	0,84
Диспрозий			0,91	
Эрбий			0,89	
Гольмий			0,87	
Тулий			0,86	
Иттербий		0,93	0,85	
Лютеций			0,84	
Гафний				0,77

Таблица 119

Ионные радиусы 5f-элементов в различных валентных состояниях

Элемент	Ионный радиус, Å			
	при указанной валентности элемента			
	3+	4+	5+	6+
Актиний	1,11			
Торий	(1,08)	0,99		
Протактиний	(1,05)	0,96	0,90	
Уран	1,03	0,93	0,87	0,83
Нептуний	1,01	0,92	0,88	0,82
Плутоний	1,00	0,90	0,87	0,81
Америций	0,99	0,89	0,86	0,80

Атомные радиусы, соответствующие металлической связи. Эти радиусы, как обычно, даются для координационного числа 12. Если координационное число отличается от 12, требуется небольшая поправка. В настоящей главе пользуются значением этой поправки, выведенным Паулингом [4], которое, повидимому, одинаково со значениями, найденными по любому другому методу.

Атомные радиусы металлов заметно изменяются при изменении числа валентных электронов, т. е. тех электронов, которые участвуют главным образом в атомных взаимодействиях. У рассматриваемых элементов к числу валентных электронов относятся электроны, обусловли-

Таблица 120

Ковалентные радиусы в случае ординарной связи
для нескольких 5f-элементов

Элемент	Радиус, Å		
	при указанной валентности элемента		
	4+	5+	6+
Торий	1,67		
Протактиний	1,64	1,52	
Уран	1,62	1,50	1,42
Нептуний	1,60	1,49	1,41
Плутоний	1,58	1,48	1,40
Америций	1,57	1,47	1,39

вающие проводимость, 7s- и 6d-электроны, но не 5f-электроны. Относительно соединений металлического типа, в состав которых входят атомы, могущие существовать в нескольких валентных состояниях, нельзя заранее сказать, сколько они будут иметь валентных электронов. Эти сведения приходится выводить из данных о кристаллической структуре. Атомные радиусы металлов (при координационном числе 12) для элементов от франция до америция приведены в табл. 121. Экспериментально определены только радиусы для тория, протактиния, урана и нептуния; остальные радиусы найдены путем приемлемой интерполяции или экстраполяции.

Таблица 121

Атомные радиусы, соответствующие металлической связи
для элементов от франция до америция

Элемент	Радиус ^a , Å					
	при указанной валентности элемента					
	1+	2+	3+	4+	5+	6+
Франций	2,80					
Радий		2,35				
Актиний			2,03			
Торий				1,79		
Протактиний				1,76	1,63	
Уран			1,92	1,74	1,61	1,54
Нептуний			1,89	1,72	1,60	1,52
Плутоний			1,86	1,70	1,59	1,51
Америций			1,84	1,69	1,58	1,50

^a Подчеркнутые значения получены прямым экспериментальным определением. Остальные значения найдены путем приемлемой интерполяции или экстраполяции.

5f-ЭЛЕМЕНТЫ И 5f-СЖАТИЕ

Бор [5] первый на основе теории строения атома дал объяснение своеобразного химического поведения семейства из 14 элементов, следующих в периодической системе за лантаном. Бор показал, что их химические свойства обуславливаются заполнением подгруппы 4f. Существование у этих элементов 4f-электронов твердо установлено на основе

спектроскопических, магнитных и других экспериментальных доказательств.

В этой главе под $4f$ -элементами подразумеваются элементы, у которых подгруппа $4f$ частично заполнена электронами. Согласно этому определению, первым $4f$ -элементом является церий, последним — иттербий. При строгом толковании этого определения церий в четырехвалентном состоянии и иттербий в двухвалентном не являются $4f$ -элементами.

Применение термина «редкоземельные элементы» специально к элементам от лантана до лютеция неудачно, так как исторически в число редкоземельных элементов включались и другие элементы — скандий и иттрий. Гольдшмидт [6] для элементов от лантана до лютеция ввел наименование «лантаниды». Возражением против этого названия служит то, что оно чрезмерно упрощает, а поэтому и неправильно истолковывает экспериментальные данные. Пользование термином «лантаниды» может ввести в заблуждение, так как при этом пренебрегают химическим сходством церия с цирконием, а самария, европия и иттербия — со стронцием и барием. Такое же искажение экспериментальных данных получается в тех воспроизведениях периодической таблицы, в которых все элементы от лантана до лютеция сведены к месту экаиттрия.

В табл. 122 приведены количества $4f$ -электронов для различных валентных состояний элементов от лантана до лютеция и указано их химическое сходство с другими элементами.

Таблица 122

Химическое сходство $4f$ -элементов с другими элементами

Число $4f$ -электронов	I K	II Ca	III Sc	IV Ti	V V	VI Cr	VII Mn	VIII		
								Fe	Co	Ni
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Ph	Rd
0	Cs	Ba	La	Ce						
1			Ce	Pr						
2			Pr							
3			Nd							
4			Pm							
5			Sm							
6		Sm	Eu							
7		Eu	Gd	Tb						
8			Tb							
9			Dy							
10			Ho							
11			Er							
12			Tu							
13			Yb							
14		Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Все $4f$ -элементы являются трехвалентными, и большая часть из них существует только в этом валентном состоянии. Четырехвалентность церия, празеодима и тербия связана с тенденцией сохранить подгруппу $4f$ незаполненной или заполненной наполовину; двухвалентность самария, европия и иттербия обусловлена тенденцией к заполнению этой подгруппы наполовину или полностью. Повышенная устойчивость оболочки, заполненной наполовину, есть прямое следствие правила Гунда.

В отношении химических свойств заполнение подгруппы $4f$ ведет к важным последствиям двоякого рода. Во-первых, $4f$ -электроны не уча-

ствуют в образовании химических связей и не должны считаться валентными электронами. В результате этого атомы или ионы, электронные конфигурации которых отличаются только числом 4f-электронов, схожи в химическом отношении. Во-вторых, для данного валентного состояния заполнение подгруппы 4f сопровождается медленным монотонным уменьшением атомных размеров (4f-сжатие). Поскольку степень химического и кристаллохимического сходства между двумя атомами с аналогичной электронной структурой зависит от их относительных размеров, то действие этого 4f-сжатия сводится к тому, что соседние 4f-элементы обладают почти одинаковыми свойствами.

4f-сжатие было открыто Гольдшмидтом [6], обратившим также внимание на ряд интересных следствий. 4f-сжатие происходит независимо от характера связи (ионной, ковалентной или металлической) и валентности (2, 3 или 4). О величине 4f-сжатия можно судить по ионным радиусам, указанным в табл. 118.

Почти 30 лет назад Бор [7] впервые указал на то, что электроны могут начинать заполнение 5f-подгруппы вблизи конца периодической системы (в том ее виде, в каком она была известна в то время). Последующие теоретические вычисления [8—10] подтвердили первоначальное предположение Бора. Однако расчеты не были настолько точными, чтобы с уверенностью предсказать, у какого элемента появится первый 5f-электрон, и до второй мировой войны не было экспериментальных данных, которые могли бы подтвердить или опровергнуть наличие 5f-электронов у рассматриваемых элементов.

Первое сообщение о химических свойствах трансурановых элементов было сделано Мак-Милланом и Абельсоном [11]. Проведенные ими индикаторные опыты с Np показали наличие у него низшего валентного состояния (оно должно быть четырехвалентным) и высшего состояния (теперь известно, что это было шестивалентное состояние). Мак-Миллан и Абельсон нашли, что нептуний химически подобен урану и не ведет себя как гомолог рения. Как четко установили эти исследователи, результаты опытов указывали на то, что в этой области начинается семейство 5f-элементов.

Последующие опыты Сиборга, Валя и Кеннеди [12] с индикаторными количествами плутония подтвердили выводы Мак-Миллана и Абельсона. Эта работа показала наличие двух валентных состояний плутония. В то время низшее состояние было условно принято за состояние 3+ или 4+ (оно должно было быть четырехвалентным состоянием), а высшему состоянию приписывалась валентность 6+, 7+ или 8+ (в действительности это было шестивалентное состояние).

Надежные данные о валентных состояниях как в кристаллах, так и в растворах отсутствовали до 1943—1944 г., когда было получено и окончательно идентифицировано большое количество соединений плутония и нептуния. Проведенные наблюдения убедительно доказали наличие у этих элементов 5f-электронов. Если бы у них не было 5f-электронов, нептуний должен был бы быть гомологом рения, а плутоний — осмия. Однако наблюдения показали, что такое сходство с рением и осмием явно отсутствует. Существуют как химические, так и кристаллохимические доказательства наличия у рассматриваемых элементов 5f-электронов, однако в этой главе излагаются только кристаллохимические данные, убедительные сами по себе.

При первых определениях кристаллической структуры соединений плутония, сделанных осенью 1943 и зимой 1944 г., было обращено внимание на близкое кристаллохимическое родство плутония к урану, торию и элементам от лантана до самария [13]. Отмечено также, что кристалло-

химическое сходство урана и плутония неизбежно приводит к заключению, что два дополнительных по сравнению с ураном электрона плутония находятся в подгруппе 5f.

Вскоре после этого было идентифицировано первое соединение нептуния (NpO_2); были представлены дополнительные кристаллоструктурные доказательства существования семейства 5f-элементов, и, поскольку оказалось, что четырехвалентное состояние является устойчивым валентным состоянием для этого семейства, для него было предложено название «ториды» [14]. Предположение, что начинающееся в конце периодической системы 5f-семейство вернее всего окажется торидным, а не актинидным, протактинидным или уранидным, было высказано Гольдшмидтом [15] до второй мировой войны. Сиборг [16] предложил в качестве более подходящего наименования для 5f-элементов термин «актиниды», который он предпочитал термину «ториды». По мнению автора, кристаллохимические свойства лучше согласуются не с актинидной, а с торидной гипотезой и ниже будут приведены доводы в пользу этого мнения. Термин «5f-элементы» употребляется здесь для общего обозначения тех элементов, у которых частично заполнена оболочка 5f. Тогда термин «актиниды» можно сохранить для ограниченного применения к 5f-элементам в трехвалентном состоянии, «ториды» — в четырехвалентном, «протактиниды» — в пятивалентном и «ураниды» — в шестивалентном состояниях.

Результаты последующих кристаллохимических определений служат дополнительным подтверждением прежних выводов о существовании 5f-семейства. Аналогичные соединения элементов от актиния до америция почти неизменно изоструктурны (немногие встречающиеся исключения легко объяснимы). Имеются ряды таких изоструктурных соединений,

как XCl_4 и $\text{Na}(\text{XO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, в которых преобладает ковалентная связь. Чрезвычайно близкое сходство в структуре и межатомных расстояниях нельзя объяснить ничем другим, кроме идентичности конфигурации электронов связи и соответственно этому дополнительные электроны должны быть 5f-электронами, не участвующими в образовании связи.

В каждом ряду изоструктурных соединений с увеличением порядкового номера происходит монотонное уменьшение размеров решетки. Это сжатие совершенно аналогично 4f-сжатию, которое, как известно, происходит в

связи с заполнением подгруппы f. Вообще говоря, уменьшение размеров атомов с возрастанием атомного номера при данной валентности происходит и при вхождении электронов в подгруппу d. Однако вследствие гораздо большего влияния d-электронов на связь, при вхождении электронов в подгруппу d монотонного уменьшения размеров не наблюдается и структурный тип не остается одинаковым. Для примера в табл. 123 показано положение в ряду соединений от Sc_2O_3 до Fe_2O_3 .

Совершенно отличный от этого характер 4f-сжатия и 5f-сжатия у элементов от актиния до америция показан в табл. 117—121. По аналогии следует вывести заключение, что наблюдаемое сжатие у элементов от актиния до америция должно быть вызвано заполнением подгруппы 5f.

Таблица 123

Межатомные расстояния
в соединениях состава X_2O_3

X_2O_3	Структурный тип	Расстояние $\text{X}-\text{O}$, Å
Sc_2O_3	Mn_2O_3	2,15
Ti_2O_3	Al_2O_3	2,04
V_2O_3	Al_2O_3	2,00
Cr_2O_3	Al_2O_3	1,99
Mn_2O_3	Mn_2O_3	2,08
Fe_2O_3	Al_2O_3	2,02

Кроме кристаллохимических накапливаются и другие доказательства наличия у этих элементов 5f-электронов, и вывод относительно существования 5f-семейства покоится на весьма надежном основании. В этих условиях элементы от протактиния до америция позволительно отнести к 5f-семейству, поскольку наличие у них частично заполненной оболочки 5f твердо установлено. В табл. 124 показано кристаллохимическое сходство элементов от франция до америция с другими элементами.

Таблица 124

Кристаллохимическое сходство между 5f-элементами и другими

Число 5f-электронов	I K	II Ca	III Sc	IV Ti	V V	VI Cr	VII Mn	VIII		
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Fe	Co	Ni
	Cs	Ba Eu Yb	La Gd Lu	Ce Tb Hf	Ta	W	Re	Ru	Rh	Pd
0	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U				
1				Pa	U	Np				
2				U	Np	Pu				
3			U	Np	Pu	Am				
4			Np	Pu	Am					
5			Pu	Am						
6			Am							

На этом этапе уместно рассмотреть различие и сходство между 4f- и 5f-элементами. Одним из наиболее очевидных различий между двумя семействами является большее многообразие валентных состояний у более тяжелых элементов. Ни один из 4f-элементов никогда не имеет других валентных состояний, кроме двух, а именно 3 и 4 или 3 и 2, в то время как элементы уран, нептуний, плутоний и америций имеют четыре полноценных валентных состояния. Это замечательное различие между 4f- и 5f-элементами обуславливается тем очевидным обстоятельством, что разделение уровней 5f — 6d происходит в значительно меньшей мере, чем разделение соответствующих уровней 4f — 5d. Поэтому, изменяя условия проведения химических реакций, можно осуществить удаление или добавление двух электронов к иону 5f-элемента в нормальном валентном состоянии, а у элементов 4f-семейства — максимум одного электрона.

Другим важным различием является большая, как правило, валентность тяжелых элементов по сравнению с семейством легких элементов. Это, по мнению автора, одна из причин, по которой наименование «актиниды» следует признать неудачным. Устойчивого для всех 4f-элементов трехвалентного состояния у тория и протактиния практически не существует. Эти два элемента ни в какой мере не являются схожими с актинием, и поэтому ошибочно считать их «актинидными» элементами. Близкая аналогия между 4f- и 5f-элементами, признание которой присуще термину «актиниды», не соответствует экспериментальным фактам. Если 5f-семейство было бы, по существу, трехвалентным, так же как и 4f-семейство, то америций должен был бы соответствовать европию. Поскольку разделение уровней 5f — 6d меньше, чем разделение 4f — 5d, следствия из правила Гунда должны проявляться у америция сильнее, чем у европия. Иными словами, на основании актинидной гипотезы следовало бы ожидать, что валентности америция должны быть, как правило, ниже,

чем у европия. Фактически же справедливо как раз обратное, и причина несостоятельности твердо установленного принципа Гунда для данного случая требует какого-то объяснения. Таблица 125 показывает, что валентности, наблюдаемые у тяжелых элементов, не подтверждают справедливости актинидной гипотезы. Если же, наоборот, принять торидную гипотезу, тогда наблюдения, относящиеся к валентности, сразу становятся понятными. Это видно из данных табл. 126, где сравнены значения $V - 3$ (V — валентность) для $4f$ -элементов со значениями $V - 4$ для $5f$ -элементов. Повышенная устойчивость трехвалентного состояния у элементов, непосредственно предшествующих элементу с заполненной наполовину подгруппой $5f$, объясняется в соответствии с торидной гипотезой на основе принципа Гунда так же, как и двухвалентность самария и европия. Эти замечания показывают, что между $4f$ - и $5f$ -элементами существует близкое сходство, при условии если исходить из признания того экспериментального факта, что валентность $5f$ -элементов колеблется около значения 4 таким же образом, как валентность $4f$ -элементов колеблется около значения 3. В целом сдвиг валентностей от среднего значения в начале семейства происходит в сторону увеличения, а в области перед серединой семейства — в сторону их уменьшения.

Таблица 125

Валентности $4f$ - и $5f$ -элементов

$5f$ -Элемент	Валентность	$4f$ -Элемент	Валентность
Актиний	3	Лантан	3
Торий	4	Церий	3, 4
Протактиний . . .	4, 5	Празеодим	3, 4
Уран	6, 4, 3, 5	Неодим	3
Нептуний	4, 3, 6, 5	Прометий	
Плутоний	4, 3, 6, 5	Самарий	3, 2
Америций	3, 4, 6, 5	Европий	2, 3

Таблица 126

Сравнение валентностей $4f$ - и $5f$ -элементов

$5f$ -Элемент	$V - 4$	$4f$ -Элемент	$V - 3$
Торий	0	Лантан	0
Протактиний . . .	0, 1	Церий	0, 1
Уран	2, 0, -1, 1	Празеодим	0
Нептуний	0, -1, 2, 1	Неодим	0
Плутоний	0, -1, 2, 1	Прометий	
Америций	-1, 0, 2, 1	Самарий	0, -1

Очевидно, что обсуждение кристаллохимии $5f$ -элементов должно основываться на экспериментальных данных и поэтому ограничивается теми элементами, для которых имеются кристаллоструктурные данные. Для юрия [17], берклия [18] и калифорния [19] описаны некоторые результаты опытов с индикаторными количествами. Однако о выделенных соединениях юрия нет никаких структурных данных, а соединения двух

других элементов не были еще получены ко времени написания этой главы.

Как сообщают, в водном растворе наиболее устойчиво трехвалентное состояние кюрия, трех- и четырехвалентное состояния берклия и трехвалентное состояние калифорния. В кристаллах могут встретиться, конечно, и другие устойчивые валентные состояния (в связи с этим следует напомнить, что четырехвалентное состояние америция и трехвалентное нептуния устойчивы в кристаллах, но относительно неустойчивы в растворах).

В общем будущие исследования, вполне возможно, покажут, что во второй половине 5f-семейства будет обнаружена меньшая валентность, чем та, которая наблюдается в первой половине, в противоположность 4f-семейству, где в обеих половинах средняя валентность одинакова. Однако в настоящее время это только умозрительные заключения, а теоретические вычисления не настолько точны, чтобы дать ответ на этот вопрос.

Сравнение табл. 118 и 119 показывает, что в соответствующих валентных состояниях 5f-атомы по величине не намного больше 4f-атомов. Поэтому там, где дело касается трех- и четырехвалентных состояний, 4f-элементы являются исключительно хорошими кристаллохимическими имитаторами 5f-элементов и, конечно, между самими 5f-элементами существует близкое кристаллохимическое сходство.

В следующих параграфах кратко обсуждаются некоторые характерные результаты кристаллохимических исследований, которые могут представлять интерес.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНЫХ И ПЯТИВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Шестивалентные соединения, естественно, подразделяются на две группы: одну из них составляют соединения, которые можно рассматривать как соли радикалов $(\text{XO}_2)^{2+}$, другую — все остальные.

Кристаллоструктурные данные для соединений шестивалентных нептуния, плутония и америция весьма ограничены, но существует целый ряд соединений шестивалентного урана, структуры которых определены.

В табл. 127 указаны только те изоструктурные соединения, относительно которых имеются определенные данные. Исключительно близкое сходство иллюстрируется значениями параметров решетки, приведенными в табл. 128.

Таблица 127

Изоструктурные соединения шестивалентных 5f-элементов

Соединения	U	Np	Pu	Am
$\text{Na}(\text{XO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$	×	×	×	×
XO_2F_2	×	×	×	
XF_6	×	×		

Таблица 128

Размеры элементарных ячеек соединений типа $\text{Na}(\text{XO}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ (кубическая симметрия)

X	a, Å
Уран	$10,692 \pm 0,001$
Нептуний	$10,680 \pm 0,002$
Плутоний	$10,664 \pm 0,002$

Данные о строении кристаллов для таких соединений, как UO_2F_2 и $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_7$, показывают, что группа уранила (а также аналогичные

группы для нептуния, плутония и америция) имеет линейную конфигурацию, $O-U-O$. В соединении $Ca(UO_2)_2O_2$ межатомное расстояние $U-O$ оказалось равным $1,91 \pm 0,10 \text{ \AA}$. Если принять, что ковалентный радиус при ординарной связи для шестивалентного состояния равен 1,42, то для межатомного расстояния $U-O$ вычисление дает следующие значения (в ангстремах):

при ординарной связи	2,12
» двойной	» 1,94
» тройной	» 1,84

что указывает на наличие двойной связи в радикале уранила в $Ca(UO_2)_2O_2$.

Уран в радикале уранила способен образовывать дополнительные связи, которые частично могут иметь ионный характер. Так, каждый атом урана образует шесть дополнительных связей с другими кислородными атомами в $Ca(UO_2)_2O_2$ и атомами фтора в UO_2F_2 , но только четыре такие дополнительные связи имеются в $Ba(UO_2)_2O_2$ и $K_3UO_2F_5$.

Такие соединения, как UF_6 и UCl_6 , имеют типичную молекулярную структуру, в которой молекулы удерживают друг друга вандерваальсовой связью.

Структурные данные имеются только для следующих пятивалентных соединений: Ra_2O_5 , U_2O_5 , $\alpha\text{-}UF_5$, $\beta\text{-}UF_5$ и UCl_5 .

Все атомы урана в структуре UF_5 и UCl_5 эквивалентны. Это указывает на то, что эти вещества не являются двойными солями типа $U(IV)U(VI)F_{10}$ и $U(IV)U(VI)Cl_{10}$, как иногда утверждают. Ra_2O_5 и U_2O_5 изоструктурны с Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Вторая форма Ra_2O_5 представляет один из конечных составов твердого раствора $RaO_2 - Ra_2O_5$, принадлежащего к структурному типу флюорита, с внедрением излишних атомов кислорода в пустоты и неполным заполнением мест, занимаемых атомами металла.

Известны также соединения со смешанной валентностью, например U_3O_8 , Np_3O_8 и U_2F_9 . Интересно отметить, что в структуре U_2F_9 атомы урана эквивалентны. Цвет этого вещества угольно-черный, повидимому, вследствие резонанса.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сведения о строении кристаллов четырехвалентных соединений довольно обширны. Известно много изоструктурных групп; некоторые из них представлены в табл. 129. Церий включен в эту таблицу для того, чтобы показать, насколько представленные в ней элементы схожи с ним по своим кристаллохимическим свойствам.

Наблюдаемые различия в размерах элементарных ячеек для некоторых типов изоструктурных соединений показаны в табл. 130—132.

Связь $X(IV) - F$ имеет преимущественно ионный характер; в противоположность этому связь $X(IV) - O$ имеет, повидимому, в большей степени ковалентный, нежели ионный характер. Радиусы ионов X^{4+} , приведенные в табл. 119, были выведены на основании данных, включающих расстояния $X - F$. Вывод о неионном характере связи $X(IV) - O$ сделан на основании того, что расстояния $X - O$ в структуре XO_2 неизменно на $0,1 \text{ \AA}$ меньше значений, вычисленных для них исходя из предположения ионного характера связи. С другой стороны, наблюдаемые значения межатомных расстояний можно объяснить, предполагая существование ковалентной связи, следующим образом: ковалентный радиус $X(IV)$ в соеди-

нениях типа XO_2 , в которых координационное число равно 8, должен быть на $0,09 \text{ \AA}$ больше радиуса, соответствующего ординарной связи, а ковалентный радиус кислорода в XO_2 при тетраэдрическом окружении должен быть равным $0,66 \text{ \AA}$. Опытные данные и результаты расчета приведены в табл. 133.

Таблица 129

**Некоторые группы изоструктурных соединений
четырёхвалентных элементов**

Соединения	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Ce
XF_4	×	×	×	×	×	×	×
$\text{XF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	×		×	×	×		×
$\text{XF}_4 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$			×		×		
KX_2F_9	×		×	×	×		
KXF_5	×		×	×	×	×	×
XO_2	×	×	×	×	×	×	×
XCl_4	×	×	×	×			
XBr_4			×	×			
XOS	×	×	×	×			

Таблица 130

**Размеры элементарных ячеек
соединений типа XO_2
(кубическая симметрия)**

Соединения	$a, \text{ \AA}$
ThO_2	$5,597 \pm 0,001$
PaO_2	$5,507 \pm 0,002$
UO_2	$5,468 \pm 0,001$
NpO_2	$5,436 \pm 0,001$
PuO_2	$5,397 \pm 0,001$
AmO_2	$5,388 \pm 0,003$

Таблица 131

**Размеры элементарных ячеек
соединений типа XCl_4
(тетрагональная симметрия)**

Соединения	$a_1, \text{ \AA}$	$a_2, \text{ \AA}$
ThCl_4	$8,490 \pm 0,001$	$7,483 \pm 0,001$
PaCl_4	$8,377 \pm 0,004$	$7,482 \pm 0,004$
UCl_4	$8,303 \pm 0,001$	$7,483 \pm 0,001$
NpCl_4	$8,27 \pm 0,01$	$7,47 \pm 0,01$

Таблица 132

**Размеры элементарных ячеек
соединений типа XOS
(тетрагональная симметрия)**

Соединения	$a_1, \text{ \AA}$	$a_2, \text{ \AA}$
ThOS	$3,963 \pm 0,002$	$6,746 \pm 0,004$
PaOS	$3,832 \pm 0,002$	$6,704 \pm 0,004$
UOS	$3,843 \pm 0,001$	$6,694 \pm 0,001$
NpOS	$3,825 \pm 0,002$	$6,654 \pm 0,010$

Таблица 133

**Межатомные расстояния
в структуре XO_2**

Расстояние $\text{X} - \text{O}$	Наблю- денный радиус, \AA	Вычислен- ный ионный радиус, \AA	Ковалент- ный радиус, \AA
$\text{Th} - \text{O}$	2,42	2,53	2,42
$\text{Pa} - \text{O}$	2,38	2,50	2,39
$\text{U} - \text{O}$	2,36	2,47	2,37
$\text{Np} - \text{O}$	2,34	2,46	2,35
$\text{Pu} - \text{O}$	2,33	2,44	2,33
$\text{Am} - \text{O}$	2,32	2,43	2,32

В структуре XCl_4 каждый атом X образует четыре короткие связи, лежащие почти в одной плоскости, и четыре значительно более длинные связи. Это заставляет предполагать, что четыре короткие связи принадлежат к типу spd^2 и что их характер преимущественно ковалентный.

Интересно отметить, что соединения PuCl_4 не существует, хотя есть соединение Cs_2PuCl_6 . В структуре этого соединения имеется октаэдрический комплекс $(\text{PuCl}_6)^{2-}$, соответствующий конфигурации $d^2\text{sp}^3$ для Pu(IV), причем два добавочных электрона поступают в этот комплекс от атома цезия.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для трехвалентных соединений имеются многочисленные кристаллоструктурные данные; некоторые группы изоструктурных соединений указаны в табл. 134. Размеры элементарных ячеек для некоторых из них приведены в табл. 135 и 136.

Таблица 134

Некоторые группы изоструктурных трехвалентных соединений

Соединения	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	La	Nd
XF_3	×			×	×	×	×	×	×
XOF	×					×	×	×	×
NaXF_4						×		×	×
XCl_3	×			×	×	×	×	×	×
XOCl	×					×		×	×
XBr_3 (I)	×			×	×			×	
XBr_3 (II)					×	×	×		×
X_2O_3	×					×	×	×	×
$\text{X}_2\text{O}_2\text{S}$						×		×	
X_2S_3	×					×	×	×	

Таблица 135

Размеры элементарных ячеек соединений типа XF_3 (гексагональная симметрия)

Соединения	$a_1, \text{\AA}$	$a_2, \text{\AA}$
AcF_3 . . .	$4,28 \pm 0,01$	$7,55 \pm 0,02$
ThF_3		
PaF_3		
UF_3	$4,146 \pm 0,003$	$7,348 \pm 0,004$
NpF_3 . . .	$4,116 \pm 0,001$	$7,288 \pm 0,004$
PuF_3 . . .	$4,095 \pm 0,001$	$7,254 \pm 0,001$
AmF_3 . . .	$4,081 \pm 0,002$	$7,245 \pm 0,004$

Таблица 136

Размеры элементарных ячеек соединений типа XCl_3 (гексагональная симметрия)

Соединения	$a_1, \text{\AA}$	$a_2, \text{\AA}$
AcCl_3 . . .	$7,64 \pm 0,02$	$4,56 \pm 0,02$
ThCl_3		
PaCl_3		
UCl_3	$7,443 \pm 0,003$	$4,321 \pm 0,003$
NpCl_3 . . .	$7,420 \pm 0,010$	$4,282 \pm 0,005$
PuCl_3 . . .	$7,395 \pm 0,001$	$4,246 \pm 0,001$
AmCl_3 . . .	$7,38 \pm 0,01$	$4,25 \pm 0,01$

Связи X—F, X—Cl, X—Br, X—J, X—O и X—S являются преимущественно ионными, о чем свидетельствует совпадение наблюдаемых межатомных расстояний с вычисленными в предположении ионного характера связи.

Некоторые формально трехвалентные соединения, а именно Th_2S_3 , U_2S_3 и Np_2S_3 , имеют металлический характер и рассматриваются в следующем разделе.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИПА

В открытой литературе имеются кристаллоструктурные данные для четырех металлов из ряда актиний — америций. Торий имеет кубическую гранецентрированную решетку с расстоянием Th—12Th, равным 3,59 Å. Металлический протактиний имеет уникальную, но простую структуру, в которой координационное число равно 10, восемь атомов находится на расстоянии 3,21 Å и два на расстоянии 3,24 Å. Известны три модификации металлического урана. В α -форме каждый атом урана имеет 12 ближайших соседей на расстояниях от 2,76 до 3,36 Å. Однако четыре из этих связей значительно короче других, две из них имеют длину 2,76 Å и две — 2,82 Å. Надежных данных о координационном числе и межатомных расстояниях в структуре β -урана до сего времени опубликовано не было. Гамма-уран имеет кубическую объемноцентрированную структуру с расстоянием U—8U, равным 3,00 Å (экстраполировано до комнатной температуры). Альфа-модификация металлического нептуния, стабильная при комнатной температуре, имеет, как и α -уран, 4 короткие связи длиной от 2,61 до 2,64 Å и всего 11 или 13 связей длиной 3,53 Å или менее. Подобный же результат получен и для структуры β -нептуния с той разницей, что в этом случае четыре короткие связи имеют длину 2,76 Å. Имеются указания о существовании третьей формы — γ -нептуния, с кубической объемноцентрированной структурой.

Замечательно, что структуры, обнаруженные у протактиния, α -урана, β -урана, α -нептуния и β -нептуния, все отличаются друг от друга и от структур любых других элементов. Следует отметить также образование небольшого числа коротких связей у α - и β -форм урана и нептуния. Эти короткие связи, вероятно, имеют ковалентный характер. Наблюдаемые длины связей отвечают тем, которые следует ожидать, если атомы урана и нептуния находятся в шестивалентном состоянии и если в образовании четырех ковалентных связей участвуют все шесть валентных электронов, что делает эти связи промежуточными между ординарными и двойными.

Торий в его обычных соединениях бывает только четырехвалентным. На основании этого металлическому торию следует приписать четыре валентных электрона. С другой стороны, элементы от протактиния до америция в своих соединениях имеют различные валентности, и поэтому нельзя судить заранее о числе валентных электронов в атомах этих элементов в металлическом состоянии. Следовательно, число валентных электронов должно быть выведено из экспериментальных наблюдений.

Рассмотрим металлический протактиний. Поскольку протактиний обычно бывает четырех- или пятивалентным, можно ожидать, что в металлическом состоянии он имеет от четырех до пяти электронов. Наблюденный атомный радиус металлического протактиния равен 1,63 Å, тогда

как для тория он равен $1,79 \text{ \AA}$. Если протактиний в металлическом состоянии четырехвалентен, то его атомный радиус должен был бы быть равен атомному радиусу тория, уменьшенному на величину сжатия, связанного с вхождением одного электрона в подгруппу $5f$. Это сжатие составляет приблизительно $0,03 \text{ \AA}$, т. е. атомный радиус металлического Pa(IV) должен был бы быть равным $1,76 \text{ \AA}$. Поскольку же этот радиус в действительности равен $1,63 \text{ \AA}$, необходимо сделать вывод, что в атоме металлического протактиния содержится пять валентных электронов и нет $5f$ -электронов. Различие в атомных радиусах металлических тория и протактиния составляет $0,16 \text{ \AA}$, что соизмеримо с $0,14 \text{ \AA}$ для разности атомных радиусов металлических циркония и ниобия или гафния и тантала. По аналогии, наблюдаемый атомный радиус металлического урана, равный $1,54 \text{ \AA}$, заставляет предполагать наличие шести валентных электронов и отсутствие $5f$ -электронов. Экспериментальное значение атомного радиуса металлического нептуния равно приблизительно $1,52 \text{ \AA}$. Это значение согласуется с наличием либо шести валентных электронов и одного $5f$ -электрона, либо семи валентных электронов, однако последнее предположение неприемлемо, поскольку оно не соответствует наблюдаемой валентности. Атомные радиусы элементов от франция до америция в металлическом состоянии в зависимости от числа валентных электронов приведены в табл. 121.

В целях сравнения интересно сделать краткий обзор результатов структурного изучения металлов $4f$ -семейства. Все эти металлы имеют типичные металлические структуры — гексагональные или кубические плотнейшие упаковки. Наблюдаемые атомные радиусы в металлическом состоянии соответствуют наличию трех валентных электронов для всех обычно трехвалентных $4f$ -элементов. Радиус церия, который часто бывает четырехвалентным, соответствует $3,2$ -валентным электронам. Европий и иттербий, которые иногда бывают двухвалентными, в металлическом состоянии имеют атомные радиусы, соответствующие наличию только двух валентных электронов. Эти результаты составляют резкую противоположность результатам, полученным для тяжелых металлов, у которых первый $5f$ -электрон не появляется ранее нептуния.

Несекретные данные о кристаллических структурах интерметаллических соединений скудны, за исключением тория и урана. Обширные и систематические исследования структур интерметаллических соединений этих двух металлов были проведены Рендлом и сотрудниками в Эймсе. Ими было обнаружено, что в некоторых урановых структурах, таких, как U_6Co и USo , уран образует несколько коротких связей с другими атомами урана с длиной связи от $2,7$ до $2,8 \text{ \AA}$, как и в структуре α -урана. Эффективный атомный радиус урана в U_6Co и USo по отношению к металлической связи U—Co составляет от $1,55$ до $1,58 \text{ \AA}$, что соответствует приблизительно шести валентным электронам. Однако во многих металлических соединениях атомы урана имеют значительно больший радиус, чем в металлическом уране. В качестве примера в табл. 137 приведены данные о структуре соединений типа XSi_2 . Валентность урана в этой структуре, согласно табл. 121, равна приблизительно $4,5$.

Межатомные расстояния, наблюдаемые в соединениях типа XO и XS , нельзя объяснить на основании предположения, что эти вещества содержат двухвалентные катионы. Если бы ThS был истинным соединением двухвалентного тория, то следовало бы ожидать, что межатомное рас-

стояние Th—S будет равно $3,12 \text{ \AA}$, тогда как в действительности оно на $0,3 \text{ \AA}$ меньше. То, что указанные вещества обнаруживают металлические свойства, свидетельствует об истинном металлическом характере связи.

Таблица 137

Кристаллоструктурные данные о соединениях XSi_2
(тетрагональная симметрия)

Соединение	$a_1, \text{ \AA}$	$a_2, \text{ \AA}$	X—Si, \AA	Атомный радиус металла, \AA
ThSi ₂	4,13	14,36	3,15	(1,79)
USi ₂	3,97	13,74	3,03	1,67
NpSi ₂	3,96	13,70	3,02	1,66
PuSi ₂	3,97	13,58	3,02	1,66
CeSi ₂	4,15	13,90	3,13	1,77

Таблица 138

Межатомные расстояния для металлических соединений со структурой каменной соли

X	X—C, \AA	X—N, \AA	X—O, \AA	X—S, \AA
Торий	2,65	2,60	2,62	2,84
Протактиний			2,48	
Уран	2,48	2,44	2,45	2,74
Нептуний		2,45	2,50	
Плутоний	2,46	2,45	2,48	2,77
Америций			2,48	

В самом деле, такое толкование согласуется с наблюдаемыми межатомными расстояниями. Например, расстояние Th—S, вычисленное в предположении металлического типа связи, равно $2,88 \text{ \AA}$, что близко к наблюдаемому его значению, равному $2,84 \text{ \AA}$. Межатомные расстояния, наблюдаемые для соединений с металлическим характером связи и структурой типа каменной соли, приведены в табл. 138. Сравнение с табл. 121 приводит к заключению, что уран и протактиний в соединениях этого типа имеют примерно пять валентных электронов, а нептуний и плутоний — приблизительно четыре валентных электрона.

ДАННЫЕ О СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

В табл. 139 приведен перечень рассекреченных соединений элементов от актиния до америция, для которых были опубликованы данные о структурах кристаллов. Опущены неполностью идентифицированные соединения, например $(\text{NH}_4)_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, в котором содержание воды точно не определено.

Кристаллоструктурные данные ^a для 5f-элементов и их соединений

Соединение	Литература	Соединение	Литература
AcF ₃	20—23	NpC ₂	41
AcOF	22—24	NpSi ₂	21, 42
AcCl ₃	23, 25, 26	NaNpO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃	21, 22, 32
AcOCl	22, 23	PuF ₃	20—22, 32
AcBr ₃	23, 25, 26	NaPuF ₄	26, 32, 34
AcOBr	22, 23	PuOF	22, 24, 32
Ac ₂ O ₃	22, 23	PuF ₄	22, 32
Ac ₂ S ₃	23, 26, 27	PuF ₄ · H ₂ O	33
AcPO ₄ · 1/2H ₂ O	22, 23	PuF ₄ · 2,5H ₂ O	32
AmF ₃	20—22	KPu ₂ F ₉	32, 34
AmOF	28	NaPuF ₅	32, 34
AmF ₄	29	KPuF ₅	32, 34
KAmF ₅	29	RbPuF ₅	32, 34
AmCl ₃	25, 26	PuO ₂ F ₂	43
AmOCl	29	PuCl ₃	25, 26, 32
AmBr ₃	26	PuOCl	22, 32
AmJ ₃	26	Cs ₂ PuCl ₆	32, 44
AmO	22	PuBr ₃	26, 32
Am ₂ O ₃	28	PuOBr	22, 32
AmO ₂	20—22	PuJ ₃	26, 32
Am ₂ S ₃	26, 27	PuOJ	22, 32
NaAmO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃	29	PuO	22, 45
α-Np	30	α-Pu ₂ O ₃ —Pu ₄ O ₇	45
β-Np	31	β-Pu ₂ O ₃	29
γ-Np	31	PuO ₂	20—22, 45
NpF ₃	20—22, 32	PuS	32, 39
NpF ₄	22, 32	Pu ₂ S ₃	26, 27, 32
NpF ₄ · H ₂ O	33	Pu ₂ O ₂ S	26, 32, 46
KNp ₂ F ₉	32, 34	PuN	22, 32
NH ₄ NpF ₅	35	PuC	22, 32
NpF ₆	36	Pu ₂ C ₃	47
NpO ₂ F ₂	22	PuSi ₂	21, 32, 42
NpCl ₃	25, 26, 32	NaPuO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃	21, 22, 32
NpCl ₄	22, 32	Pa	48, 49
α-NpBr ₃	25, 26, 32	PaF ₄	49
β-NpBr ₃	26, 32	PaCl ₄	49, 50
NpBr ₄	37	PaO	48
NpJ ₃	26, 32	PaO ₂	49, 50
NpO	22, 31	PaO _{3,25} (кубическая)	22
NpO ₂	20—22	PaO _{3,25} (тетрагональная)	49
Np ₃ O ₈	35, 38	Pa ₂ O ₅ (кубическая)	49, 50
Np ₂ S ₃	32, 39	Pa ₂ O ₅ (ромбическая)	49, 50
NpOS	32, 39	PaOS	49
NpN	22	PaH ₃	48, 49
Np ₃ P ₄	40	Th	51
NpC	41	ThH ₂	52
Np ₂ C ₃	41	ThH ₄	53

Соединение	Литература	Соединение	Литература
ThF ₄	22	Th ₈ Mn ₂₃	70
ThOF ₂	22	ThMn ₁₂	70
ThF ₄ · H ₂ O	33	Th ₇ Fe ₃	71
NaTh ₂ F ₉	34, 54	Th ₇ Co ₃	71
α-Na ₂ ThF ₆	22, 34	Th ₇ Ni ₃	71
β-Na ₂ ThF ₆	26, 34	α-U	72
δ-Na ₂ ThF ₆	34	β-U	73
Na ₄ ThF ₈	34	γ-U	51, 74
KTh ₆ F ₂₅	34	UH ₃	75
KTh ₃ F ₉	34	UF ₃	22
KThF ₅	34	UF ₄	22
α-K ₂ ThF ₆	22, 34	UF ₄ · H ₂ O	33
β-K ₂ ThF ₆	26, 34	UF ₄ · 2,5H ₂ O	76
K ₅ ThF ₉	34	U ₂ F ₉	54
CaThF ₆	22	α-UF ₅	77
SrThF ₆	22	β-UF ₅	77
BaThF ₆	22	UF ₆	78
PbThF ₆	22	UO ₂ F ₂	79
ThCl ₄	55	NaUF ₅	34
ThBr ₄	56	α-Na ₂ UF ₆	22, 34
ThO	57	β-Na ₂ UF ₆	26, 34
ThO ₂	51	γ-Na ₂ UF ₆	26, 34
ThS	39	δ-Na ₂ UF ₆	33
Th ₂ S ₃	39	Na ₃ UF ₇	26, 34
Th ₇ S ₁₂	58	KU ₆ F ₂₅	34
ThS ₂	39	KU ₃ F ₁₃	34
ThOS	39	KU ₂ F ₉	34
Th(OH) ₂ SO ₄	59	KUF ₅	34
ThN	57	α-K ₂ UF ₆	22, 34
Th ₂ N ₃	22	β-K ₂ UF ₆	22, 34
Th(NO ₃) ₄ · 4H ₂ O	51	α-K ₃ UF ₇	22, 34
Th(NO ₃) ₄ · 6H ₂ O	60	α'-K ₃ UF ₇	34
ThP	51	SrUF ₆	22
Th ₃ P ₄	51	BaUF ₆	22
ThP ₂ O ₇	61	PbUF ₆	22
Th(PO ₃) ₄	62	K ₃ UO ₂ F ₅	80
ThC	57	UCl ₃	25, 26
ThC ₂	63	UCl ₄	55
ThSi ₂	64	UCl ₅	38
ThSiO ₄	65	UCl ₆	81
ThSiW ₁₂ O ₄₀ · 27H ₂ O	51	UOCl ₂	82
ThSiW ₁₂ O ₄₀ · 30H ₂ O	51	UO ₂ Cl ₂	83
ThB ₄	66	UBr ₃	25, 26
ThB ₆	51	UBr ₄	37
Th(BH ₄) ₄	67	UJ ₃	26
ThBe ₁₃	68	UO	57
ThAl ₃	51	UO ₂	51
Th(OH) ₂ CrO ₄ · H ₂ O	69	U ₂ O ₅	84
ThMn ₂	70	U ₃ O ₈	85—87

Соединение	Литература	Соединение	Литература
UO ₃	26	Na(UO ₂)(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	51
α-UO ₃ · H ₂ O	87	K(UO ₂)(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	51
β-UO ₃ · H ₂ O	67	NH ₄ (UO ₂)(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	51
UO ₄ · 2H ₂ O	87	Ag(UO ₂)(CH ₃ CO ₂) ₃ · 2H ₂ O	99
Li ₂ (UO ₂)O ₂	80	USi ₃	100
Na ₂ (UO ₂)O ₂	80	α-USi ₂	42
K ₂ (UO ₂)O ₂	80	β-USi ₂	42
MgU ₅ O ₁₀	40	USi	42
Mg(UO ₂)O ₂	40	U ₃ Si ₂	42
MgU ₂ O ₆	40	U ₃ Si	42
Ca(UO ₂)O ₂	88	USn ₃	101
CaU ₂ O ₆	40	UB ₄	66, 102
Sr(UO ₂)O ₂	88	UB ₁₂	102
Ba(UO ₂)O ₂	80, 89	U(BH ₄) ₄	67
US	39	UAl ₂	101
U ₂ S ₃	39	UAl ₃	101
US ₂	90	UAl ₅	101
UOS	39	UGa ₂	103
UN	84	UGa ₃	36
U ₂ N ₃	84	UBe ₁₃	68
UN ₂	84	UHg ₂	101
(UO ₂)(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	51	UHg ₃	101
Rb(UO ₂)(NO ₃) ₃	91	UHg ₄	101
UP	92	U ₆ Mn	104
U ₃ P ₄	92	UMn ₂	104
UP ₂ O ₇	51	U ₆ Fe	104
(UO ₂)HPO ₄ · 4H ₂ O	93	UFe	104
Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ · 6,5H ₂ O	51	U ₆ Co	104
Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ · 10,5H ₂ O	51	UCo ₂	104
U ₂ As	94	U ₆ Ni	104
UAs	95	UNi	104
Cu(UO ₂) ₂ AsO ₄ · 8H ₂ O	96	UNi ₂	104
UBi	97	UNi ₅	104
UC	84	UFeNi	104
U ₂ C ₃	98	UCu ₅	104
UC ₂	63, 84		

а. Собраны Плеттингер и Захарианом.

По довоенным работам ссылки даются только на Strukturbericht; на секретные же отчеты ссылки даются только в редких случаях, а именно в отношении соединений, для которых структурные данные до сих пор не появлялись в открытой литературе. В ссылках опущены статьи, в которых приводятся незначительные уточнения ранее сообщавшихся размеров элементарных ячеек и другие сведения подобного рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldschmidt V. M. et al., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse, No 2 (1926).
2. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927).

3. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1939.
4. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **69**, 542 (1947).
5. Bohr N., в книге Hevesy G., Die Seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, Verlag Julius Springer, Berlin, 1927.
6. Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, V, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse, No 7 (1925).
7. Bohr N., Nature, **112**, 30 (1923).
8. Suguira Y., Urey H. C., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd., **7**, 3 (1926).
9. Wu T. Y., Goudsmit S., Phys. Rev., **43**, 496 (1933).
10. Mayer M. G., Phys. Rev., **60**, 184 (1941).
11. McMillan E. M., Abelson P. H., Phys. Rev., **57**, 1185 (1940).
12. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Phys. Rev., **69**, 367 (1946).
13. Zachariasen W. H., Report CK-1453, March 1944.
14. Zachariasen W. H., Report CN-1807, June 1944.
15. Goldschmidt V. M., Trav. Congr. jubilaire Mendeléeiev., **2**, 387 (1937).
16. Seaborg G. T., Report MUC-GTS-858, July 1944.
17. Werner L. B., Perlman I., Paper 22.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
18. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
19. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 790 (1950).
20. Zachariasen W. H., Phys. Rev., **73**, 1104 (1948).
21. Zachariasen W. H., Record Chem. Progress Kresge-Hooker Sci. Lib., Spring Issue, 47 (1949).
22. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 388 (1949).
23. Fried S., Hagemann E., Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 771 (1950).
24. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **4**, 231 (1951).
25. Zachariasen W. H., J. Chem. Phys., **16**, 254 (1948).
26. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **1**, 265 (1948).
27. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 57 (1949).
28. Templeton D. H., Dauben C. H., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5237 (1954).
29. Los Alamos Scientific Laboratory, неопубликованные данные.
30. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **5**, 660 (1952).
31. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **5**, 664 (1952).
32. Zachariasen W. H., Papers 20.2 to 20.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
33. Zachariasen W. H., Report ANL-4166, p. 14—19, March—May 1948.
34. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2147 (1948).
35. Mooney R. C. L., Report ANL-4082, p. 12, July—Nov. 1947.
36. Zachariasen W. H., Report MUC-FWHZ-166, Jan. 1946.
37. Zachariasen W. H., Report ANL-4012, p. 14—17, Jan.—June 1947.
38. Mooney R. C. L., Report ANL-4031, p. 1—7, Sept. 1947.
39. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 291 (1949).
40. Zachariasen W. H., Report ANL-4355, p. 10—11, June—Aug. 1949.
41. Zachariasen W. H., Report ANL-4798, Dec. 1951—Febr. 1952.
42. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 94 (1949).
43. Florin A. E., Report LAMS-1118.
44. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **1**, 268 (1948).
45. Mooney R. C. L., Zachariasen W. H., Paper 20.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
46. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 60 (1949).
47. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **5**, 17 (1952).
48. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **5**, 19 (1952).
49. Zachariasen W. H., Intern. Congr. Cryst. 2d Congr., Stockholm, 1951 Abstract G-6.
50. Elson R., Fried S., Sellers P., Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5791 (1950).
51. Strukturbericht, vol. I—VII, Becker und Erlor, Leipzig, 1931—1943.
52. Rundle R. E., Shull C. G., Wollan E. O., Acta Cryst., **5**, 22 (1952).
53. Zachariasen W. H., Report CP-2090, p. 22—26, Aug. 1944.
54. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 390 (1952).
55. Mooney R. C. L., Acta Cryst., **2**, 189 (1949).
56. D'Eye R. W. M., J. Chem. Soc., **1950**, 2764.
57. Rundle R. E., Acta Cryst., **1**, 180 (1948).

58. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 288 (1949).
59. Lundgren G., *Arkiv Kemi*, **2**, 535 (1950).
60. Templeton D. H., Dauben C. H., *Reports UCRL-1016*, Nov. 1950; AECD-3044, Nov. 20, 1950.
61. Mooney R. C. L., *Report CP-1954*, p. 22, July 1944.
62. Zachariasen W. H., *Report CP-2426*, p. 12—19, Nov. 1944.
63. Hunt E. B., Rundle R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4777 (1951).
64. Brauer G., Mitius A., *Z. anorg. Chem.*, **249**, 325—339 (1942).
65. Pabst A., *Am. Mineral.*, **36**, 60 (1951).
66. Zalkin A., Templeton D. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, 391 (1950).
67. Zachariasen W. H., *Report CP-3774*, p. 17—22, July-Dec. 1946.
68. Baenziger N. C., Rundle R. E., *Acta Cryst.*, **2**, 258 (1949).
69. Lundgren G., Sillen L. G., *Naturw.*, **36**, 345 (1949).
70. Florio J. V., Rundle R. E., Snow A. I., *Acta Cryst.*, **5**, 449 (1952).
71. Baenziger N. C., *Acta Cryst.*, в печати.
72. Jacob C. W., Warren B. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2588 (1937).
73. Tucker C. W., *Acta Cryst.*, **4**, 425 (1951).
74. Wilson A. S., Rundle R. E., *Acta Cryst.*, **2**, 126 (1949).
75. Rundle R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4172 (1951).
76. Zachariasen W. H., *Report CP-1954*, p. 19—26, July 1944.
77. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **2**, 296 (1949).
78. Hoard J. L., Stroupe J. D., in *The Chemistry of Uranium*, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 5, p. 439, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1951.
79. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **1**, 277 (1948).
80. Zachariasen W. H., *Report CP-2611*, p. 14—21, Dec. 1944.
81. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **1**, 285 (1948).
82. Baenziger N. C., in *The Chemistry of Uranium*, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 5, p. 588, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1951.
83. Baenziger N. C., Rundle R. E., in *The Chemistry of Uranium*, Nat. Nucl. En. Ser., Div. VIII, vol. 5, p. 579, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1951.
84. Rundle R. E., Baenziger N. C., Wilson A. S., McDonald R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).
85. Grönvold F., *Nature*, **162**, 70 (1948).
86. Rundle R. E., Baenziger N. C., *Report CC-1980*, Nov. 1944.
87. Zachariasen W. H., *Report CP-1249*, p. 12—14, Jan. 1944.
88. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.*, **1**, 281 (1948).
89. Samson S., Sillén L. G., *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **A25**, No 21 (1947).
90. Mooney R. C. L., *Report CP-1507*, p. 22, March 1944.
91. Hoard J. L., Stroupe J. D., *Spectroscopic Properties of Uranium*, Nat. Nucl. En. Ser., Div. III, vol. 2, Chap. 2, p. 15, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
92. Zumbusch M., *Z. anorg. Chem.*, **245**, 402 (1941).
93. Zachariasen W. H., *Report CP-2160*, p. 16—18, Sept. 1944.
94. Baenziger N. C., *Report CC-1781*, Oct. 1944.
95. Rundle R. E., Baenziger N. C., *Report CC-1778*, Aug. 1944.
96. Frondel J. W., *Am. Mineral.*, **33**, 249 (1951).
97. Brewer L., Edwards R. K., Templeton D. H., *Report UCRL-433*, Nov. 1949.
98. Mallett N. W., Gerds A. F., Vaughan D. A., *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 505 (1951).
99. Fankuchen I., *Z. Krist.*, **94**, 212 (1936).
100. Kaufmann A. R., Cullity B. D., Bitsianes G., *Report CT-1938*.
101. Rundle R. E., Wilson A. S., *Acta Cryst.*, **2**, 148 (1949).
102. Bertaut F., Blum P., *Compt. rend.*, **223**, 666 (1949).
103. Zachariasen W. H., *Report ANL-4120*, p. 13—20, Dec. 1947 — Febr. 1948.
104. Baenziger N. C., Rundle R. E., Snow A. I., Wilson A. S., *Acta Cryst.*, **3**, 34 (1950).

Глава 19

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА, ПЛУТОНИЯ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ЭЛЕМЕНТОВ

Е. СТАРИЦКИЙ и А. ТРЮИТ

ВВЕДЕНИЕ

Первоначальной целью измерения оптических и морфологических констант соединений урана, плутония и родственных им элементов было облегчить идентификацию микроскопическими методами соединений урана и плутония в образцах неизвестного состава. Поскольку соединения элементов с не полностью заполненными подгруппами 4f и 5f обычно бывают изоморфными, в это исследование были включены некоторые соли тория и редких земель.

Ко времени написания настоящей главы не было опубликовано никаких данных относительно оптических свойств соединений плутония и других трансурановых элементов, кроме наблюдений цвета и результатов изучения спектров поглощения некоторых соединений в твердом состоянии. Значительное число этих соединений изучалось рентгенографическим методом (см. гл. 18). Относительно оптических свойств соединений урана и редких земель имеются лишь очень ограниченные данные. Винчелл [1, 2] в своей сводке оптических данных приводит только 24 соли урана. Сведения о некоторых из этих солей неполные, и по меньшей мере в трех случаях приведенные данные оказались ошибочными.

К счастью, морфология была изучена для значительно большего числа соединений урана и редких земель. Во многих случаях оказалось возможным путем морфологических измерений идентифицировать соединения трансурановых элементов, изоморфные с известными солями урана, тория или редких земель.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерения оптических свойств изучаемых соединений пользовались стандартными методами, основанными главным образом на применении поляризационного микроскопа. Радиоактивность плутония и амерция обусловила необходимость в принятии обычных мер предосторожности при обращении с соединениями этих элементов, так же как и в применении специальных предметных стекол для приготовления образцов. На поверхности этих стекол были сделаны кольцеобразные выемки диаметром 9,5 мм, глубиной около 0,4 мм и шириной 2,4 мм. Назначение этих выемок состояло в удерживании избытка иммерсионной жидкости и предотвращении проникновения вещества за пределы покровного стекла.

Для идентификации неизвестных соединений изучаемого типа особенно полезными оказались микроспектрофотометрические методы, поскольку элементы с не полностью заполненной подгруппой 5f в разных степенях окисления обладают характерными спектрами поглощения. Эти спектры видоизменяются в зависимости от окружения ионов в различных кристаллических структурах и, кроме того, в значительной степени

зависят от направления колебаний поляризованного света в кристалле. Хотя характеристические спектры поглощения изучены для целого ряда соединений, результаты этих исследований не включены в настоящее описание оптических свойств, за исключением гексагидрата трихлорида плутония и гидрата оксалата америция (III), для которых эти данные было уместно поместить при описании кристаллографических констант. Этот пропуск обусловлен тем, что измерения до настоящего времени проводились только при помощи окулярного микроспектрометра Цейса. Можно надеяться, что эти спектры будут в конце концов исследованы при помощи приборов с большей дисперсией и разрешающей способностью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В связи с тем, что сведения о структурных параметрах и о плотностях изучаемых соединений очень ограничены, в настоящее время нельзя сделать никаких количественных выводов по ионной рефракции в различных структурах. Однако в изменении оптических свойств при замещениях ионов в пределах одной и той же группы изоморфных соединений отмечены нижеследующие закономерности:

Таблица 140

Сводка оптических данных

Состав	Средний показатель преломления
--------	--------------------------------

Трехвалентные элементы

	X = Ce	X = Nd	X = Sm	X = Pu
$\text{XCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			1,569	1,592
$\text{X}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		1,597		1,622
$\text{NaX}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		1,592		1,619
$\text{KX}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1,557		1,574
$\text{NH}_4\text{X}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,538	1,540		1,557

Четырехвалентные элементы

	X = Th	X = U	X = Pu	X = Ce
XF_4		1,576	1,606	
$(\text{NH}_4)_3\text{X}(\text{NO}_3)_6$	1,600		1,645	1,682
$\text{K}_2\text{X}(\text{NO}_3)_6$			1,639	1,685
$\text{Rb}_2\text{X}(\text{NO}_3)_6$	1,590		1,637	1,676
$\text{Cs}_2\text{X}(\text{NO}_3)_6$	1,593		1,633	1,675
$\text{Ti}_2\text{X}(\text{NO}_3)_6$			1,724	1,768
$\text{MgX}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,520		1,548	1,583
$\text{ZnX}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,531		1,563	1,596
$\text{CoX}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,534		1,562	1,592
$\text{NiX}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,541		1,567	1,595
$\text{K}_4\text{X}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			1,541	1,568
$\text{X}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,531	1,550		
$\text{X}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1,574	1,597	

Шестивалентные элементы

	X = U	X = Np	X = Pu	X = Am
$\text{NH}_4\text{XO}_2(\text{NO}_3)_3$	1,582		1,597	
$(\text{NH}_4)_2(\text{XO}_2)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,575		1,583	
$\text{NaXO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	1,5015	1,5105	1,518	1,528

1. В ряду соединений UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} и AmO_2^{2+} показатели преломления закономерно возрастают при увеличении порядкового номера. Увеличение показателя n от элемента к элементу имеет порядок 0,01.

2. Для соединений актинидов в четырехвалентном состоянии замещение тория на уран и урана на плутоний сопровождается возрастанием показателя преломления на величину порядка 0,02. У соединений Ce(IV) показатели преломления на 0,03—0,04 выше показателей преломления изоморфных соединений плутония.

3. В ряду трехвалентных редких земель показатели преломления при возрастании порядкового номера увеличиваются очень медленно, примерно на 0,001 от одного элемента к другому. У соединений неодима показатели преломления примерно на 0,02—0,03 ниже показателей преломления изоморфных соединений плутония. В отношении трехвалентных элементов с незаконченной 5*f*-подгруппой сравнение можно провести только между оксалатами плутония и америция. Против ожидания у оксалата америция показатель преломления оказался примерно на 0,004 ниже, чем у изоморфной соли плутония.

Сводка данных, на которых основаны эти заключения, приведена в табл. 140. Показатели преломления, указанные для двупреломляющих веществ, являются геометрическими средними из трех главных показателей.

ОПИСАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ

Соединения рассматриваются в следующем порядке: соединения трехвалентных плутония, америция и редких земель [1—13]; соединения четырехвалентных плутония, урана, тория и церия [14—24] и соединения UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} и AmO_2^{2+} [25—39]. Чтобы подчеркнуть структурное родство между соединениями, каждой группе изоморфных соединений присвоен свой номер. Отдельные члены этих групп обозначены буквами, следующими за номером группы.

Показатели преломления n и углы оптических осей в кристаллах, 2*V*, приводятся для натриевого света с длиной волны 5893 Å (за исключением специально оговоренных случаев). Направления в оптической индикатриссе двусосного кристалла, соответствующие низшему, промежуточному и высшему значениям показателя преломления, обозначаются соответственно через X , Y и Z^* . Направления колебаний, соответствующие показателям преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, в одноосных кристаллах обозначаются соответственно через O и E . При описании явлений дисперсии фиолетовая и красная части видимого спектра обозначаются символами v и r . При пользовании индексами Миллера соблюдается общепринятая система: при обозначении граней кристаллов эти индексы заключаются в круглые скобки (hkl); при описании простых форм или ряда эквивалентных кристаллических граней — в фигурные скобки $\{hkl\}$; квадратные скобки $[uvw]$ обозначают зону или направление, а ряд эквивалентных зон в кристалле обозначается знаками $\langle uvw \rangle$. Символ \wedge употребляется для обозначения углов.

Полуторная окись плутония Pu_2O_3 (гексагональная форма). Приготовлена Холли (мл.) нагреванием металлического плутония до 1500° при частичном разрежении. Рентгенографический анализ показал, что этот окисел изоморфен высокотемпературной или «А»-форме полуторных окислов редких земель и имеет плотность 11,45. Соединение

* В тексте сохранены обозначения оригинала; по номенклатуре, принятой в СССР, — N_p , N_m и N_y , — Прим. ред.

легко растворимо в 6М соляной кислоте без выделения газа с образованием голубого раствора PuCl_3 .

Темные красновато-коричневые зерна без ясно выраженных граней просвечивают только по тонким краям. Среднее значение коэффициента преломления для литиевого света (6708 \AA) равно $2,44 \pm 0,02$; двойное преломление очень слабое.

Трифторид плутония PuF_3 . Это соединение, по сообщению Фипса и др. [3], можно получить обработкой двуокиси плутония смесью водорода с газообразным фтористым водородом при температуре около 600° .

Структура гексагональная; параметры решетки определены рентгенографически Захариазеном [4]: $a_1 = 4,095$, $a_3 = 7,254$; вычисленная плотность 9,32. Кристаллы изоморфны UF_3 и фторидам трехвалентных редких земель. Кристаллический габитус призматический.

Оптически одноосный, положительный, с показателями преломления 1,684 для обыкновенного луча и 1,685 для необыкновенного.

Цвет голубой без заметного плеохроизма.

Гексагидрат трихлорида плутония

$\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получен при самопроизвольном испарении насыщенного раствора PuCl_3 в 2М HCl . Для предотвращения окисления до Pu(IV) испарение производили в токе гелия.

Моноклинный; изоморфный измеренному Мариньяком и описанному Гротом [5] « $\text{DiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ », а также соответствующим солям самария, гадолиния и эрбия, кристаллографическое исследование которых произведено Пабстом [6]. Для $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Пабст приводит от-

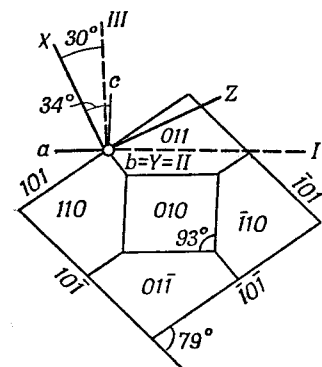


Рис. 121. Оптическая ориентировка $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ношение осей $a : b : c$, равное $1,4713 : 1 : 1,2182$, и значение угла β , равное $93^\circ 26'$. Кристаллический габитус плутониевой соли пластинчатый; при указанной ориентировке осей пластинки $\{010\}$ ограничены формами $\{101\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{110\}$ и $\{001\}$ (см. рис. 121). Измеренный угол $(101) \wedge (101)$ равен 79° .

Оптически двuosный, отрицательный, $2V = 26^\circ$. Очень сильная наклонная дисперсия биссектрис ($X \wedge c = 34^\circ > X_Y \wedge c$), что проявляется в резко аномальной интерференционной окраске кристаллов при определенной ориентировке.

Оптическая ориентировка	n (5893 \AA)
$X \wedge c = 34^\circ$ (в тупом угле β)	1,582
$Y = b$	1,596
$Z \wedge [101] = 8^\circ$	1,597

Показатели преломления $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, данные Пабстом [6], 1,564, 1,569 и 1,575.

Цвет кристаллов голубой с настолько слабым плеохроизмом, что его нельзя наблюдать на кристаллах толщиной 10—20 μ . Спектр поглощения, однако, заметно изменяется при изменении направления колебаний света. Более того, не все оси эллипсоида поглощения (обозначенные на рис. 121 цифрами I, II и III) совпадают с осями оптической индикатриссы.

Характеристика спектра поглощения $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приведена в табл. 141.

Пентагидрат сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из растворов сульфата неодима в крепкой серной кислоте.

Таблица 141

Спектр поглощения $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

I $\wedge Z=30^\circ$		II $=a$		III $\wedge c=4^\circ$	
длины волн, нм	характеристика полос	длины волн, нм	характеристика полос	длины волн, нм	характеристика полос
460	Слабая, широкая	461	Слабая, широкая	460	Слабая, широкая
472	» »	472	» »	472	» »
510	Слабая, узкая	509	Средняя, узкая	510	Средняя, узкая
555—565	Средняя	556	Средняя, широкая	555—568	Средняя
570—575	»	568—573	Средняя	573—575	»
		593—601	»	586	Слабая, узкая
				596—603	Сильная
600	Сильная, широкая	610—615	Сильная	608—613	Средняя
617	Средняя, широкая				
622	Средняя, узкая	622	Средняя, узкая	624	Слабая, узкая
665	Сильная, узкая	665	Сильная, узкая	665	Сильная, узкая

Моноклинный; изоморфный $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, для которого Крауз [7] определил параметры $a:b:c = 1,4656:1:1,1264$; $\beta = 102^\circ 40'$. Кристаллический габитус — призмы $\{110\}$, ограниченные $\{011\}$; часто присутствует также форма $\{100\}$.

Оптически двусосный отрицательный, $2V = 66^\circ$

Оrientировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,582
Y	1,600
$Z \wedge c = 33^\circ$ (в тупом угле β)	1,608

Пентагидрат сульфата плутония (III)
 $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Получен самопроизвольным испарением насыщенного раствора $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3$ в 2М серной кислоте. Для предотвращения окисления до Pu(IV) испарение проводили в токе гелия.

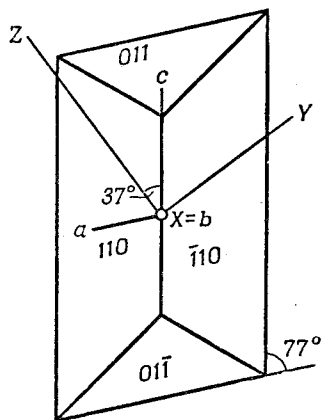
Моноклинный; изоморфный описанной выше соответствующей соли неодима. Кристаллический габитус — призмы $\{110\}$, ограниченные $\{011\}$ (рис. 122).

Оптически двусосный; отрицательный с углом $2V$, равным 65° (измерено). Умеренная дисперсия оптических осей ($v > r$) и слабая перекрещенная дисперсия перпендикулярно острой биссектрисе.

Оrientировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,598
Y	1,628
$Z \wedge c = 37^\circ$ (в тупом угле β)	1,639

Цвет голубой, плеохроизм незаметен.

Моногидрат натрийнеодимдисульфата $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется в широкой области в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ и одинаково хорошо из растворов сульфатов указанных металлов в разбавленной

Рис. 122. Оптическая ориентировка $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

серной кислоте (до 4 М) при температурах 20—85°. Надежных данных о существовании других двойных сульфатов редких земель и натрия нет, хотя у Меллора [8] перечисляются три такие соли. Формула этой двойной соли, вначале выведенная Жолэном [9] посредством химического анализа для соответствующего цериевого соединения, была подтверждена определением плотности и параметров решетки. Благодаря низкой растворимости двойная соль обычно осаждается из раствора, содержащего оба сульфата, в виде сферолитических агрегатов или мелких игольчатых кристаллов. Кристаллы, пригодные для измерения оптических свойств, получали добавлением двойного избытка сульфата натрия к насыщенному раствору $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0,5 М H_2SO_4 , выдерживали при 70°, осадок отфильтровывали, в фильтрат вносили затравку и оставляли его испаряться в вакууме. Кристаллы промывали водой и затем 75%-ным этиловым спиртом.

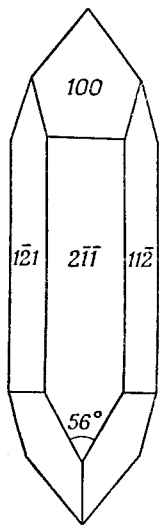


Рис. 123. Кристаллический габитус $\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, проекция на грань призмы.

Ромбоэдрический; $\alpha = 72^\circ$. Кристаллический габитус — призмы $\{2\bar{1}1\}$, ограниченные $\{100\}$. Измеренный угол $[120] \wedge [102] = 56^\circ$. Рентгеновское исследование методом порошка показывает, что соль имеет гексагональную ячейку с параметрами: $a_0 = 6,92 \text{ кХ}$, $c_0 = 12,9 \text{ кХ}$ и $c : a = 1,86$. При трех молекулах * в элементарной ячейке вычисленная плотность равна 3,49. Плотность d_x^{15} , определенная пикнометрически на образце в 3,8 г, равна 3,461.

Оптически одноосный, положительный, с показателями преломления 1,578 для обыкновенного луча и 1,620 — для необыкновенного.

Цвет бледнолиловый.

Моногидрат натрийплутоний-(III)-дисульфата

$\text{NaPu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из-за неустойчивости соединений трехвалентного плутония получение кристаллов, пригодных для определения оптических свойств, было проведено по следующему методу, предложенному Льюисом. К горячему раствору $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ в 0,5 М H_2SO_4 добавляли бисульфит натрия в количестве, достаточном для доведения концентрации NaHSO_3 до 0,5 М. После выдерживания на водяной бане кристаллы промывали спиртом.

Андерсон [10], первый описавший эту соль, по содержанию в ней плутония считал ее тетрагидратом. Поскольку эта соль изоморфна с соответствующим соединением неодима, состав которого хорошо установлен, наиболее вероятно, что плутониевое соединение также является моногидратом.

Ромбоэдрический; $\alpha = 72^\circ$. Кристаллический габитус — призмы $\{2\bar{1}1\}$, ограниченные $\{100\}$ (рис. 123). Рентгеновское исследование по методу порошка подтверждает изоморфизм с $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оптически одноосный, положительный, с показателями преломления 1,604 для обыкновенного луча и 1,649 — для необыкновенного.

Цвет голубой без заметного плеохроизма.

Дигидрат калийнеодимдисульфата $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из холодных (25°) водных или сернокислых (2 М H_2SO_4) растворов, содержащих сульфат калия и $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ в мольных отношениях от 0,5 : 1 до 4 : 1.

Моноклинный; кристаллы имеют вид тонких пластинок $\{001\}$, ограниченных $\{110\}$ и иногда — $\{010\}$; угол между зонами $[110] \wedge [1\bar{1}0] = 41^\circ$.

* См. примечание редактора к таблице 10 на стр. 64. — Ред.

Оптически двуосный, положительный, с большим углом оптических осей, $2V = 85^\circ$ (измерено).

Оrientировка	n (5893 Å)
X	1,545
Y	1,556
$Z = b$	1,571

Дигидрат калийплутоний-(III)-дисульфата $KPu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Кристаллизуется при комнатной температуре из раствора, содержащего 35 г/л $Pu_2(SO_4)_3$, 44 г/л K_2SO_4 и 55 г/л свободной серной кислоты. Молярное отношение калия к плутонию 5,5. По данным Андерсона [11], исследованного систему $K_2SO_4 - Pu_2(SO_4)_3 - H_2O$, область устойчивости этого соединения лежит между значениями молярного отношения калия к плутонию, равными 1 и 6. Андерсон приписывает этой соли формулу $KPu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$.

Моноклинный; кристаллы — тонкие пластинки $\{001\}$, ограниченные $\{110\}$ и $\{010\}$. Угол между зонами $[110] \wedge [1\bar{1}0] = 41^\circ$; изоморфный вышеописанному гидратированному двойному сульфату неодаима и калия.

Оптически двуосный, положительный, с большим углом оптических осей.

Оrientировка	n (5893 Å)
X	1,562
Y	1,573
$Z = b$	1,587

Цвет голубой без заметного плеохроизма.

Моногидрат калийнеодимдисульфата $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Кристаллизуется из горячих (50°) водных или сернокислых ($2M H_2SO_4$) растворов, содержащих K_2SO_4 и $Nd_2(SO_4)_3$ в молярных отношениях от 1:1 до 4:1. Содержание SO_3 и Nd_2O_3 , определенное химическим анализом, точно соответствует указанной формуле.

Моноклинный; $\beta \simeq 118^\circ$. Кристаллический габитус — призмы $\{110\}$, ограниченные $\{011\}$. Плотность — 3,35.

Оптически двуосный, отрицательный, с большим углом оптических осей, $2V = 85^\circ$ (измерено).

Оrientировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,553
Y	1,579
$Z \wedge c = 31^\circ$ (в остром угле β)	1,602

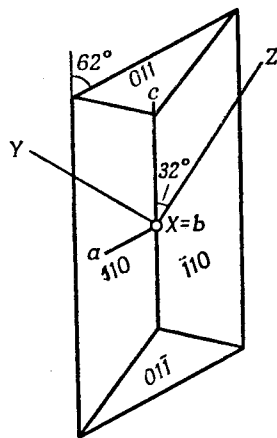


Рис. 124. Оптическая ориентировка $KPu(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

Моногидрат калийплутоний-(III)-дисульфата $KPu(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Кристаллизуется из раствора, содержащего 25 г/л K_2SO_4 и 31 г/л $Pu_2(SO_4)_3$ в 0,4 M H_2SO_4 , при выдерживании примерно около 50° . Молярное отношение калия к плутонию равно 3,6.

Моноклинный; изоморфен и сходен по габитусу с $KNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$, который образуется при аналогичных условиях. Кристаллический габитус — призмы $\{110\}$, ограниченные $\{011\}$ (рис. 124).

Оптически двуосный, отрицательный, с большим углом оптических осей, $2V = 85^\circ$ (измерено).

Ориентировка

n (5893 Å)

$X = b$

1,573

Y

1,603

$Z \wedge c = 32^\circ$ (в остром угле β)

1,633

Цвет голубой, без заметного плеохроизма.

Октакалийдиплутонийгептасульфат $K_8Pu_2(SO_4)_7$. Кристаллизуется из разбавленных сернокислых растворов (от 0,1 до 0,3 М H_2SO_4), содержащих сульфат калия и $Pu_2(SO_4)_3$ в мольных отношениях от 14:1 до 110:1. Это соответствует области устойчивости, определенной Андерсоном [11] для соединения состава $K_5Pu(SO_4)_4$.

Попытки вырастить отдельные кристаллы для морфологических исследований успеха не имели. Соединение кристаллизовалось в виде мелких гексагональных пластинок, представлявших собой тройники прорастания. Индивиды тройника давали достаточно отчетливые прямые погасания; удлинение положительное. Показатели преломления для двух направлений погасания: $1,576 \pm 0,003$ и $1,605 \pm 0,004$.

Цвет кристаллов в массе бледнолиловый.

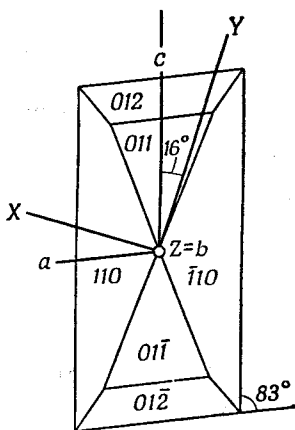


Рис. 125. Оптическая ориентировка $NH_4Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Тетрагидрат аммонийцерий-(III)-дисульфата $NH_4Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. **Тетрагидрат аммонийнеодимдисульфата** $NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Эти двойные сульфаты являются, повидимому, единственными кристаллизующимися при комнатной температуре из водных или слабосернокислых (до 4 М H_2SO_4) растворов сульфатов аммония и соответствующих редких земель.

Моноклинные; измеренные углы, близко соответствуют параметрам, определенным Краузом для соли церия и опубликованным Гротом [12] ($a:b:c = 0,3598:1:0,9340$; $\beta = 97^\circ 15'$). Кристаллический габитус обеих солей одинаков; он включает основные формы $\{110\}$, $\{011\}$ и слабо развитую $\{012\}$; форма $\{011\}$ обычно имеет штриховку $[100]$.

Оба соединения двуосные, отрицательные, с углом $2V = 89^\circ$ и слабой дисперсией оптических осей, $r > v$.

Ориентировка

n (5893 Å)

$NH_4Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $NH_4Nd(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

X

1,529

1,531

$Y \wedge c = -16^\circ$

1,538

1,540

(в остром угле β)

$Z = b$

1,546

1,549

Тетрагидрат аммонийплутоний-(III)-дисульфата $NH_4Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Получен при добавлении стехиометрического количества сульфата аммония к раствору $Pu_2(SO_4)_3$ в 1 М H_2SO_4 и при выпаривании раствора в вакууме. Состав этой соли был впервые установлен Андерсоном [13].

Моноклинный; изоморфный $NH_4Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Кристаллический габитус пластинчатый $\{100\}$ или призматический $\{110\}$, ограниченный $\{011\}$, а часто также и $\{010\}$. Измеренные углы: $(011) \wedge (0\bar{1}1) = 84,5^\circ$; $\beta = 97^\circ$ (рис. 125).

Оптически двуосный, положительный с большим углом оптических осей, $2V = 75^\circ$ (измерено). Перекрещенная дисперсия, перпендикулярная острой биссектрисе ($Y_r \wedge c < Y_v \wedge c$), и дисперсия оптических осей, $r > v$, умеренные.

Ориентировка	$n(5893 \text{ Å})$
$X \wedge a = 23^\circ$	1,548
$Y \wedge c = 16^\circ$ (в остром угле β)	1,555
$Z = b$	1,567

Гидрат оксалата церия(III) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, гидрат оксалата празеодима(III) $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, гидрат оксалата неодима (III) $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, гидрат оксалата самария(III) $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, гидрат оксалата европия(III) $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Получены добавлением избытка раствора щавелевой кислоты к горячему раствору хлоридов соответствующих редких земель в 2 М НСl и выдерживанием при температуре около 90° . Этим соединениям приписывались формулы с переменным числом молекул кристаллизационной воды. По мнению Уайли [14], часть воды является цеолитной, и общее число молекул воды может изменяться от 6 до 11 без заметного влияния на кристаллическую решетку. Данные, приводимые ниже, относятся к оксалатам с одиннадцатью молекулами кристаллизационной воды.

Все исследованные оксалаты моноклинные, изоморфные друг другу и одинаковые по кристаллическому габитусу. Близко соответствуют гониометрическим константам, определенным Вырубовым [15] для оксалата «дидима» ($a : b : c = 1,0693 : 1 : 2,1346$; $\beta = 92^\circ 47'$). Кристаллический габитус пластинчатый; если взять за основу приведенные параметры, основной формой будет $\{001\}$, ограниченная формами $\{010\}$ и $\{\bar{1}11\}$.

Оптически двуосные, отрицательные, с большим углом оптических осей (для оксалата неодима $2V = 87^\circ$).

Соединения	Показатели преломления, $n(5893 \text{ Å})$		
	$X = b$	$Y \wedge a = -26^\circ$	Z
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. . .	1,478	1,551	1,610
$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. . .	1,480	1,551	1,611
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. . .	1,482	1,552	1,612
$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. . .	1,484	1,553	1,614
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. . .	1,485	1,554	1,615

Гидрат оксалата плутония (III) $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Получен при добавлении избытка щавелевой кислоты к раствору PuCl_3 в 2 М НСl и выдерживании в течение 20 мин. около 80° .

Моноклинный; изоморфный оксалатам редких земель, описанным выше. Кристаллический габитус — листочки, сплюснутые по $\{001\}$, удлиненные по $[100]$, ограниченные $\{010\}$ и $\{\bar{1}11\}$. Измеренные углы: $[101] \wedge [100] = 114^\circ$ и $[\bar{1}10] \wedge [\bar{1}\bar{1}0] = 87^\circ$.

Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 78^\circ$.

Ориентировка	$n(5893 \text{ Å})$
$X = b$	1,502
$Y \wedge a = 26^\circ$ (в остром угле β)	1,579
Z	1,636

Цвет кристаллов в массе темнозеленый; в проходящем свете травянисто-зеленый или почти бесцветный с сильным поглощением; $Z > Y > X$.

Гидрат оксалата америция (III) $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением избытка щавелевой кислоты к горячему раствору, содержащему 0,75 г/л америция в 1,5 М НСl с последующим выдерживанием около 80°.

Моноклинный; изоморфный оксалату плутония и оксалату редких земель, описанным выше. Кристаллический габитус — листочки, сплюснутые по {010}, удлиненные по [100] и ограниченные {001} и $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ (рис. 126).

Оптически двуосный, отрицательный, с большим углом оптических осей. Дисперсии биссектрис или оптических осей не наблюдается.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,497
$Y \wedge a = 26^\circ$ (в остром угле β)	1,574
Z	1,633

Цвет розовый. Спектр поглощения света существенно зависит от направлений колебаний. Не все оси эллипсоида поглощения, обозначенные через I, II и III, совпадают с осями оптической индикатриссы. Их ориентация показана на рис. 126.

Направления колебаний	Спектр поглощения	
	Длины волн полос, м μ	Характеристика
I — X	507	Единичная, узкая, интенсивная полоса
II \wedge Y = 15°	507	Узкая, интенсивная
	513	Узкая, умеренная
	515	Очень слабая
III \wedge Z = 15°	507 — 517	Широкая полоса с максимумами при 507 м μ (интенсивный), 511 м μ (сильный) и 517 м μ (сильный).

Следует отметить, что показатели преломления оксалата америция ниже показателей преломления соответствующего соединения плутония, тогда как оксалаты редких земель обнаруживают монотонное увеличение n с увеличением порядкового номера.

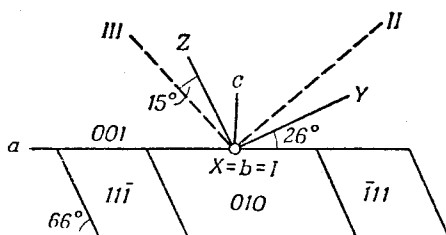


Рис. 126. Оптическая ориентировка $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Оксалатохлорид плутония (III). Образуется при действии на оксалат плутония (III) 6 М соляной кислоты. Формула его не установлена. Описаны подобные соединения редких земель. При действии воды кристаллы медленно разлагаются и в конечном счете превращаются в псевдоморфозу, состоящую из мелких кристаллов оксалата плутония (III). Образующийся раствор дает сильную реакцию на ионы хлора.

Моноклинный; угол $\beta \approx 90^\circ$. Кристаллический габитус — призмы $\{110\}$ и $\{010\}$, ограниченные $\{111\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

Оптически отрицательный, с большим углом оптических осей и перекрещенной дисперсией перпендикулярно острой биссектрисе.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	$1,606 \pm 0,004$
Y	1,633
$Z \wedge c = 1^\circ$	1,656

Цвет голубой, без заметного плеохроизма.

Пикролонат плутония (III) (ромбическая форма). Это соединение по описанию Паттона [16] представляет собой зеленый кристаллический осадок. Оно получено осаждением горячим водным раствором пикролоновой кислоты из раствора $PuCl_3$, к которому добавлены ацетат натрия и уксусная кислота до pH, равного 4,6. При промывке водой кристаллы разлагаются.

Ромбический; отношение $c : a = 1,03$. Кристаллический габитус — призмы $\{110\}$ с вертикальной штриховкой, ограниченные $\{001\}$ или $\{101\}$, или пластинки, сплюснутые по $\{010\}$, с $\{110\}$, $\{100\}$, $\{101\}$ и $\{001\}$ (рис. 127).

Оптически двусосный, положительный, с большим углом оптических осей и сильной их дисперсией, $r > v$.

Ориентировка	n (5893 Å)	Цвет
$X = a$	1,650	Светлозеленый
$Y = b$	$1,760 \pm 0,005$	Оливково-зеленый
$Z = c$	2,03	Желтый

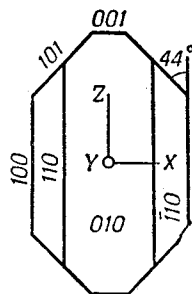


Рис. 127. Оптическая ориентировка пикролоната $Pu(III)$ (ромбическая форма).

Показатель преломления, соответствующий направлению колебания Z , нельзя определить непосредственно. Он был оценен при помощи видоизмененного метода Амбронна, описанного Иогансеном [17].

Пикролонат плутония (?) (триклинная форма). Осажден пикролоновой кислотой из растворов $Pu(III)$ в 0,01 М HCl или 0,03 М уксусной кислоте, т. е. при более низком pH, чем в случае осаждения ромбической формы. Образующиеся кристаллы устойчивы к промывке водой. Трехвалентное состояние плутония в этом соединении точно не установлено.

Кристаллизуется в виде триклинных пластинок, ограниченных тремя пинакоидами и характеризующихся углом при вершине, равным 46° .

Оптически двусосный, отрицательный. Показатели преломления в двух направлениях погасания наиболее развитого пинакоида равны $1,820 \pm 0,005$ и $1,640 \pm 0,003$. Угол погасания, соответствующий меньшему показателю, в остром угле пинакоида равен 14° .

Цвет в массе темнокоричневый; сильно плеохроичен с коричневым оттенком в направлении X и рыжевато-зеленым в направлении Z .

Двуокись плутония PuO_2 . Получена прокаливанием металла на воздухе. Кристаллическая кубическая структура описана Муни и Захариазеном [18]. Вычисленная плотность равна 11,44. Все исследованные образцы состояли из зерен, не имеющих ясно выраженных граней.

Оптически изотропна или обнаруживает слабое двупреломление, по видимому, обусловленное деформацией. Показатели преломления $n(5893 \text{ Å}) = 2,402$ и $n(6708 \text{ Å}) = 2,350 \pm 0,005$.

Цвет порошка желтый, в проходящем свете — зеленый.

Тетрафторид урана UF_4 . Методы получения этого соединения описаны у Гмелина [19]. Моноклинный. Захариазен [20] приводит нижеследующие параметры решетки, найденные рентгенографическим методом: $a_1 = 12,82$, $a_2 = 10,74$, $a_3 = 8,41$; $\alpha_2 = 126^\circ 10'$. Вычисленная плотность равна 6,7. Исследованный препарат состоял из зерен, не имевших ясно выраженных граней.

Оптически двуосный, отрицательный, с углом оптических осей $2V = 57^\circ$. Отчетливо обнаруживается перекрещенная дисперсия перпендикулярно острой биссектрисе и умеренная дисперсия оптических осей, $r > v$.

Ориентировка	n (5898 Å)	Плеохроизм
$X = b$	1,550	Голубовато-зеленый
Y	1,584	Зеленый
Z	1,594	Желтовато-зеленый

Тетрафторид плутония PuF_4 . Получен обработкой двуокиси плутония фтористым водородом [21].

Моноклинный. Рентгенографическое изучение, проведенное Захариазеном [4], показало, что PuF_4 изоморфен с UF_4 , ThF_4 и ZrF_4 и имеет следующие параметры: $a_1 = 12,59 \pm 0,05$, $a_2 = 10,55 \pm 0,05$ и $a_3 = 8,26 \pm 0,05$; $\alpha_2 = 126^\circ 10' \pm 40'$. Плотность равна 7,0.

Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 65^\circ$; обнаруживает слабую дисперсию оптических осей, $r > v$.

Ориентировка	n (5893 Å)	Плеохроизм
$X = b$	1,577	Розовый
Y	1,612	Бутылочно-зеленый
Z	1,629	Зеленовато-коричневый

Дицезийплутоний-(IV)-гексахлорид Cs_2PuCl_6 . Получен самопроизвольным испарением раствора, содержащего 160 г/л цезия и 40 г/л $Pu(IV)$ в 2 М HCl . Андерсон [22] описывает получение и химические свойства этой соли.

Ромбоэдрический. Рентгеноструктурное исследование соли произведено Захариазеном [23], который дает для нее нижеследующие параметры решетки: $a_1 = 7,43$, $a_2 = 6,03$; вычисленная плотность равна 4,10. Кристаллический габитус — тонкие пинакоидальные пластинки с гексагональным очертанием и совершенной спайностью по пинакоиду.

Оптически одноосный, отрицательный, в некоторых случаях anomalно двуосный, с углом оптических осей от нескольких градусов до 22° . Отдельные кристаллы имеют неправильные двуосные участки со взаимно перпендикулярным расположением оптических осей; двуосные участки разделены одноосной зоной. Показатели преломления: $1,728 \pm 0,003$ для обыкновенного луча и 1,699 для необыкновенного.

Цвет зеленовато-желтый, без заметного плеохроизма.

Диаммонийцерий-(IV)-гексанитрат $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, дикалийцерий-(IV)-гексанитрат $K_2Ce(NO_3)_6$, дирубидийцерий-(IV)-гексанитрат $Rb_2Ce(NO_3)_6$, дицезийцерий-(IV)-гексанитрат $Cs_2Ce(NO_3)_6$, диталлийцерий-(IV)-гексанитрат $Tl_2Ce(NO_3)_6$. Эти двойные соли получены самопроизвольным испарением крепких азотнокислых растворов, содержащих компоненты в стехиометрических отношениях.

Кристаллы диаммонийцерийгексанитрата моноклинные; по измерениям Клуазо, описанным Гротом [12], $a : b : c = 1,926 : 1 : 1,169$; $\beta = 90^\circ 21'$. Другие соединения изоморфны аммониевой соли. Все они характеризуются пластинчатым габитусом по $\{010\}$ с $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$ и $\{110\}$ и обычно образуют простые или повторные двойники по $\{101\}$ и $\{10\bar{1}\}$. Не обнаружено никаких данных, указывающих на отклонение от голоэдрической симметрии моноклинной системы.

Все соединения этой группы оптически двуосные, положительные. Для них характерна перекрещенная дисперсия перпендикулярно острой биссектрисе Z , которая совпадает с осью симметрии b . За исключением

цезиевой соли, $X_r \wedge c > X_v \wedge c$. Дисперсия оптических осей, $v > r$. Показатели преломления и другие данные для этих соединений даны ниже.

Соединение	Главные показатели преломления	$2V$	$X \wedge c$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1,667; 1,673; $1,705 \pm 0,005$	58° (измерен)	-68°
$\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1,659; 1,681; $1,717 \pm 0,003$	70° "	-69°
$\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1,654; 1,665; $1,708 \pm 0,003$	51°	-65°
$\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1,659; 1,663; $1,704 \pm 0,005$	36°	-67°
$\text{Th}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	1,753; 1,767; $1,784$	75° измерен	-75°

Диаммонийторийгексанитрат $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$, дирубидийторийгексанитрат $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$, дицезийторийгексанитрат $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$. Получены самопроизвольным испарением крепких азотнокислых растворов, содержащих компоненты в стехиометрических отношениях.

Моноклинные, изоморфные двойным нитратам щелочных металлов и церия (см. выше), с которыми они сходны также по кристаллическому габитусу и характеру двойникования.

Все эти соединения двуосные, положительные, с заметной перекрещенной дисперсией перпендикулярно острой биссектрисе Z , которая совпадает с кристаллографической осью b .

Соединение	Главные показатели преломления	$2V$	$X \wedge c$
$(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$	1,588; 1,599; 1,613	84° (вычислен)	-65°
$\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$	1,576; 1,586; 1,609	69°	-89°
$\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$	1,579; 1,586; 1,613	34°	-3°

Диаммонийплутоний-(IV)-гексанитрат $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$. Получен самопроизвольным испарением 1 М HNO_3 , содержащей NH_4 и Pu(IV) в стехиометрических отношениях. Получение и химические свойства этой соли, так же как и двойных нитратов плутония с калием, рубидием, таллием и цезием, описаны Андерсоном [24].

Моноклинный, диэдрический безосный вид симметрии (класс m). Изоморфный и сходный по габитусу с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (см. выше), за исключением того, что монокристаллы плутониевой соли обычно обнаруживают гемиедрическое развитие. Углы между зонами, измеренные при микроскопическом исследовании, оказались равными $[101] \wedge [101] = 63^\circ$ и $[\bar{1}11] \wedge [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = 49^\circ$. Из этих данных выведены приблизительные значения отношения осей и угла β ($a:b:c = 1,87:1:1,15$; $\beta \approx 90^\circ$). Габитус отдельных кристаллов пластинчатый $\{101\}$ или призматический $[10\bar{1}]$. Обычными формами являются $\{010\}$, $\{101\}$, $\{101\}$, $\{101\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$ (рис. 128). Добавочные формы $\{100\}$ и $\{110\}$ обнаруживаются лишь у отдельных кристаллов и придают им вид голоэдрических. Обычно наблюдается простое и повторное двойникование по $\{101\}$ и $\{101\}$. Чаще всего встречаются кристаллы в виде

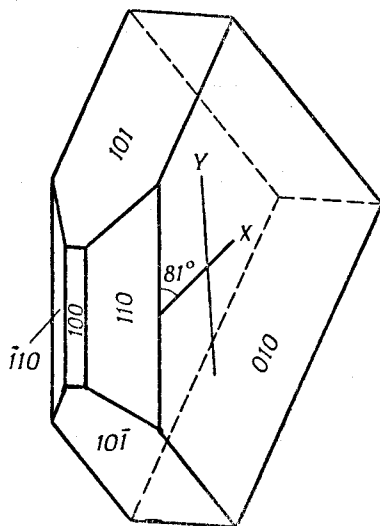


Рис. 128. Кристаллический габитус и оптическая ориентировка $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$.

тексогональных пластинок, являющихся полисинтетическими двойниками с тремя системами взаимопроникающих слоев.

Оптически двуосный, положительный, $2V = 55^\circ$; имеет отчетливую дисперсию оптических осей, $v > r$, и сильную дисперсию острой биссектрисы $X_r \wedge c > X_v \wedge c$, что обуславливает появление резко аномальной интерференционной окраски при определенной ориентировке.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X \wedge c = 81^\circ$	1,633
Y	1,639
$Z = b$	1,663

Цвет желтый, с поглощением: $Z > Y > X$.

Дикалийплутоний-(IV)-гексанитрат $K_2Pu(NO_3)_6$, **дирубидийплутоний-(IV)-гексанитрат** $Rb_2Pu(NO_3)_6$, **диталий-(I)-плутоний-(IV)-гексанитрат** $Tl_2Pu(NO_3)_6$. Эти соли получены самопроизвольным испарением азотно-кислых растворов, содержащих компоненты в стехиометрических отношениях. Они изоморфны и сходны по габитусу с соответствующей аммонийной солью, описанной выше.

За исключением показателей преломления и углов оптических осей, оптические свойства этих соединений сходны. Все три соединения оптически двуосны, положительны, с сильной дисперсией оптических осей, $v > r$, и перекрещенной дисперсией перпендикулярно острой биссектрисе. Показатели преломления изменяются следующим образом:

Ориентировка	n (5893 Å)		
	$K_2Pu(NO_3)_6$	$Rb_2Pu(NO_3)_6$	$Tl_2Pu(NO_3)_6$
X	1,625	1,621	$1,716 \pm 0,004$
Y	1,633	$1,630 \pm 0,003$	$1,721 \pm 0,004$
Z	1,658	1,660	$1,735 \pm 0,004$
$2V$	55° (измерено)	60° (измерено)	60°

Цвет этих соединений зеленый с поглощением: $Z > Y > X$.

Дицезийплутоний-(IV)-гексанитрат $Cs_2Pu(NO_3)_6$. Получен самопроизвольным испарением 1 М HNO_3 , содержащей цезий и плутоний в стехиометрических отношениях.

Моноклинный. Не обнаружено никаких признаков гемиедрического развития. В противоположность другим, описанным выше, двойным нитратам плутония и щелочных металлов кристаллы этой соли растут не в виде монокристаллов или полисинтетических двойников, а в виде псевдогексагональных пластинок, сплюснутых по $\{010\}$, представляющих собой тройники с циклическим прорастанием, приводящим к одновременному погасанию противоположных секстантов.

Оптически двуосный, положительный, $2V = 15^\circ$, без заметной дисперсии биссектрис или оптических осей.

Ориентировка	n (5893 Å)
X	1,620
Y	1,621
$Z = b$	1,657

Цвет светлозеленый.

Октагидрат магнийцерий-(IV)-гексанитрата $MgCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, **октагидрат цинкцерий-(IV)-гексанитрата** $ZnCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, **октагидрат кобальтцерий-(IV)-гексанитрата** $CoCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, **октагидрат никельцерий-(IV)-гексанитрата** $NiCe(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Эти двойные соли получены

самопроизвольным испарением крепких растворов азотной кислоты, содержащих компоненты в стехиометрических отношениях.

Изоморфные соли этой группы кристаллизуются в моноклинной системе. Для $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Грот [12] дает, согласно измерениям Гейпеля, отношение осей $a : b : c = 1,032 : 1 : 1,586$; $\beta = 96^\circ 43'$. Кристаллический габитус всех этих соединений — пластинки $\{001\}$, ограниченные $\{\bar{1}11\}$ и иногда $\{111\}$ и $\{100\}$.

Все соединения этой группы оптически двуосные, отрицательные, с дисперсией оптических осей, $v > r$ и горизонтальной дисперсией острой биссектрисы X , которая наклонена по отношению нормали к (001) менее чем на 1° . Во всех случаях $X \wedge c$ больше, чем $X_v \wedge c$. Показатели преломления и углы оптических осей отдельных соединений следующие:

Соединение	Главные показатели преломления	$2V$
$\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,573; 1,587; 1,589	36°
$\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,583; 1,601; 1,603	$37,5^\circ$
$\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,577; 1,598; 1,600	40°
$\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,579; 1,602; 1,603	23°

Октагидрат магнийторийгексанитрата $\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, октагидрат цинкторийгексанитрата $\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, октагидрат кобальтторийгексанитрата $\text{CoTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, октагидрат никельторийгексанитрата $\text{NiTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Получены самопроизвольным испарением крепких растворов азотной кислоты, содержащих компоненты в стехиометрических отношениях.

Все соединения этой группы моноклинные, изоморфные и по габитусу сходные с $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, описанным выше. Согласно результатам измерений Закса, опубликованным Гротом [12], для магниевой соли отношение осей $a : b : c = 1,0251 : 1 : 1,5228$; $\beta = 97^\circ 3'$.

Эти соединения оптически двуосные, отрицательные, без заметной дисперсии биссектрис. У кристаллов магниевой соли обнаружена слабая дисперсия оптических осей, $v > r$. У всех этих соединений острая биссектриса почти перпендикулярна к грани (001) . У никелевой соли обнаруживаются своеобразные свойства, ее оптическая нормаль Y совпадает с осью симметрии b . У всех других солей этой группы плоскость оптических осей перпендикулярна к плоскости симметрии моноклинного кристалла.

Соединение	Главные показатели преломления	$2V$
$\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,509; 1,525; 1,526	34°
$\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,519; 1,537; 1,538	$11,5^\circ$
$\text{CoTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,521; 1,540; 1,540	$9,5^\circ$
$\text{NiTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,527; 1,547; 1,548	16°

Октагидрат магнийплутоний-(IV)-гексанитрата, $\text{MgPu}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Получен самопроизвольным испарением раствора азотной кислоты, содержащего магний и плутоний в стехиометрических отношениях.

Моноклинный; изоморфный описанному выше $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кристаллический габитус — пластинки $\{001\}$ с $\{\bar{1}11\}$, $\{100\}$ и $\{111\}$. Измеренный угол $[\bar{1}10] \wedge [110] = 88^\circ$ (рис. 129).

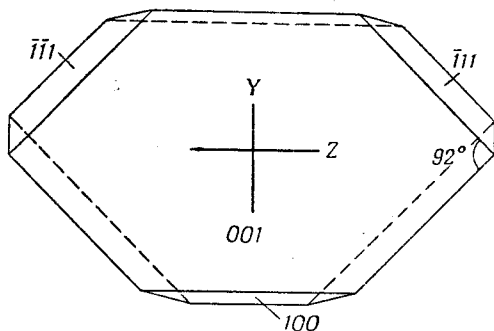


Рис. 129. Кристаллический габитус $\text{MgPu}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, проекция на грань (001)

Оптически двуосный, отрицательный, угол $2V$ равен 30° ; обнаруживает сильную дисперсию оптических осей.

Ориентировка	n (5893 Å)
X почти \perp к (001)	1,538
Y	1,553
$Z = b$	1,554

Октагидрат цинкплутоний-(IV)-гексанитрата $ZnPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, октагидрат кобальтплутоний-(IV)-гексанитрата $CoPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$, октагидрат никельплутоний-(IV)-гексанитрата $NiPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Получены самопроизвольным испарением растворов азотной кислоты, содержащих компоненты в стехиометрических отношениях. Эти соли моноклинные, изоморфные и сходные по габитусу с описанным выше $MgPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$. Оптически двуосные, отрицательные, с малым углом оптических осей и заметной их дисперсией, $v > r$.

Ориентировка	n (5893 Å)		
	$ZnPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$CoPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$	$NiPu(NO_3)_6 \cdot 8H_2O$
X почти \perp {001}	1,550	$1,550 \pm 0,004$	$1,550 \pm 0,005$
Y	1,568	1,567	1,576
$Z = b$	1,570	1,568	1,576
$2V$	25°	20°	10°
Цвет	Зеленый	Розовый	Зеленый

Тетрагидрат сульфата церия (IV) $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Получен самопроизвольным испарением раствора сульфата церия, содержащего минимальное количество свободной кислоты, необходимой для предотвращения гидролиза.

Ромбический; по результатам измерений Славика, опубликованным Браунером [25], отношение осей $a : b : c = 0,71 : 1 : 0,46$. Как показывают порошковые рентгенограммы, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ изоморфен с описанным ниже $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Кристаллический габитус — листочки, сплюснутые по {100}, удлиненные по [001], включающие формы {010} и {111}. Как правило, кристаллы имеют бедную огранку и часто двойнируются по {130}.

Оптически двуосный, положительный, с большим углом оптических осей, $2V = 70^\circ$ (измерено), и крайне высокой их дисперсией, $r > v$.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = c$	1,646
$Y = b$	1,689
$Z = a$	$1,784 \pm 0,005$

Тетрагидрат сульфата урана (IV) $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Получен выпариванием в вакууме насыщенного раствора сульфата урана (IV) в 4 М серной кислоте.

Ромбический; по измерениям Гиллебранда и Мельвилля [27], отношение осей $a : b : c = 0,7563 : 1 : 0,3805$. Кристаллический габитус — листочки {010}, удлиненные в направлении [001], включающие формы {111} и {100}. Оптически двуосный, положительный, с большим углом оптических осей, $2V = 86^\circ$ (вычислено), и заметной их дисперсией, $r > v$.

Ориентировка	n (5893 Å)	Цвет
$X = c$	1,588	Розовый
$Y = b$	1,620	Зеленый
$Z = a$	1,659	Зеленый

Цвет желтовато-зеленый.

Для кристаллов, полученных добавлением серной кислоты к раствору хлорида урана(IV) в соляной кислоте, найдены более низкие значения главных показателей преломления (1,582, 1,628 и 1,640).

Тетрагидрат сульфата плутония(IV) $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из раствора $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ в крепкой ($\sim 4\text{ M}$) серной кислоте. Указанная формула приписана соединению Андерсоном [28] и подтверждена рентгенографическим изучением структуры этого соединения.

Ромбический; изоморфный вышеописанному $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллический габитус — призмы или листочки (рис. 130). Кристаллы часто являются двойниками по одной из плоскостей в зоне призмы.

Оптически двусосный, положительный, с углом оптических осей $2V = 84^\circ$ и заметной дисперсией оптических осей, $v > r$.

Ориентировка	n (5893 Å)	Цвет
$X = \text{удлинению}$	1,611	Розовый
Y	1,644	Коричнево-желтый
Z перпендикулярно к плоскости листочков	1,688	Зеленый

Вышеприведенные данные относятся к более обычной полиморфной модификации $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, принадлежащей к пространственной

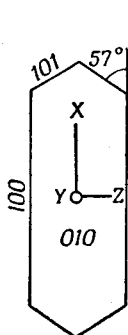


Рис. 130. Оптическая ориентировка $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

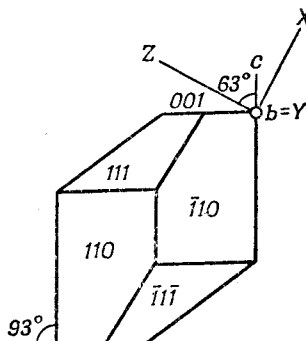


Рис. 131. Оптическая ориентировка $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

группе $Pnma$. Известна также другая ромбическая форма с очень близкой структурой и пространственной группой симметрии $Fddd$, изоморфная $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Октагидрат сульфата тория $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из водных или слабокислых растворов сульфата тория.

Моноклинный. Отношение осей, измеренное Вырубовым и опубликованное Грстом [12], $a : b : c = 0,7535 : 1 : 0,5570$; $\beta = 93^\circ 0'$. Эти данные подтверждены гониометрическими измерениями. Кристаллический габитус — корткие призмы $\{110\}$, ограниченные $\{001\}$, $\{111\}$, $\{221\}$ и изредка $\{100\}$ (рис. 131).

Оптически двусосный, положительный, $2V = 76^\circ$.

Ориентировка	n (5893 Å)
X	1,507
$Y = b$	1,525
$Z \wedge c = 63^\circ$ (в тупом угле β)	1,560

Октагидрат сульфата урана(IV) $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Получен выпариванием в вакууме насыщенного раствора $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ в разбавленной (1 M) серной кислоте.

Моноклинный; изоморфный описанному выше октагидрату сульфата тория. Вырубов [29] дает отношение осей $a : b : c = 0,7190 : 1 : 0,56965$; $\beta = 93^\circ 24'$. Габитус исследованных кристаллов отличается от описанного Вырубовым, хотя состоит, по существу, из тех же самых форм, и представляет пластинки $\{001\}$, включающие формы $\{110\}$, $\{111\}$, $\{221\}$ и $\{021\}$.

Оптически двуосный, положительный, $2V = 66^\circ$, без заметной дисперсии биссектрис или оптических осей.

Ориентировка	n (5893 Å)
X	1,530
$Y = b$	1,544
Z	1,580

Цвет зеленый без заметного плеохроизма.

Дигидрат тетракалийцерий-(IV)-тетрасульфата $K_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Получен самопроизвольным испарением разбавленного раствора серной кислоты, содержащей компоненты в стехиометрическом отношении.

Моноклинный. По результатам измерений Мариньяка, описанным Гротом [12], $a : b : c = 1,2160 : 1 : 2,0925$; $\beta = 100^\circ 40'$. Кристаллы имеют форму толстых пластинок; при указанной ориентировке основная форма $\{001\}$, ограничена формами $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$ и $\{012\}$.

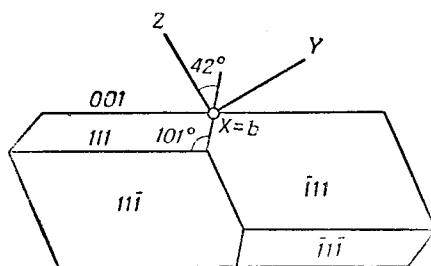
Оптически двуосный, положительный, $2V = 27,5^\circ$; обнаруживает сильную дисперсию оптических осей, $v > r$, и сильную горизонтальную дисперсию острой биссектрисы $Z_r \wedge a > Z_v \wedge a$.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,555
Y	1,557
$Z \wedge a = 58^\circ$	1,593

Цвет желтый, без заметного плеохроизма.

Дигидрат тетракалийплутоний-(IV)-тетрасульфата $K_4Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Получен добавлением сульфата калия к раствору $Pu(SO_4)_2$ в 2 М H_2SO_4 .

Получение и химические свойства этого соединения, так же как и соответствующих аммонийной и рубидиевой солей, были описаны Андерсоном [30].



Р и с. 132. Оптическая ориентировка $K_4Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Моноклинный; изоморфный описанному выше $K_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. При той же ориентировке основной формой пластинчатого габитуса плутониевой соли является $\{001\}$, ограниченная $\{111\}$, а часто и $\{111\}$ (рис. 132). Пластинки, имеющие форму ромбов, характеризуются углом при вершине 79° .

Оптически двуосный, положительный, $2V = 31,5^\circ$. Обнаруживает умеренную горизонтальную дисперсию острой биссектрисы ($Z_v \wedge c > Z_r \wedge c$) и умеренную дисперсию оптических осей, $v > r$.

Ориентировка	n (5893 Å)	Плеохроизм
$X = b$	1,531	Светлый коричнево-зеленый
Y	1,533	Коричнево-зеленый
$Z \wedge c = 42^\circ$	1,560	Желто-зеленый

Дигидрат тетрааммонийплутоний-(IV)-тетрасульфата

$(\text{NH}_4)_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением сульфата аммония и метилового спирта к раствору $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ в разбавленной серной кислоте. Моноклинный; изоморфен и сходен по габитусу с описанным выше $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оптически двуосный, положительный, $2V = 38^\circ$. Обнаруживает умеренную горизонтальную дисперсию острой биссектрисы ($Z_v \wedge c \wedge Z_r \wedge c$) и умеренную дисперсию оптических осей $v > r$,

Ориентировка	n (5893 Å)	Плеохроизм
$X = b$	1,548	Серо-зеленый
Y	1,551	Коричнево-зеленый
$Z \wedge c = 27^\circ$	1,574	Желто-зеленый

Дигидрат тетрарубидийплутоний-(IV)-тетрасульфата

$\text{Rb}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением раствора сульфата рубидия к раствору $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ в разбавленной серной кислоте.

Моноклинные кристаллы изоморфны и сходны по габитусу с $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оптически двуосный, положительный, $2V = 47,5^\circ$. Обнаруживает умеренную горизонтальную дисперсию острой биссектрисы ($Z_v \wedge c > Z_r \wedge c$) и умеренную дисперсию оптических осей, $v > r$.

Ориентировка	n (5893 Å)	Плеохроизм
$X = b$	1,534	Светлый серо-зеленый
$Y \wedge a = 21^\circ$	1,539	Серо-зеленый
$Z \wedge c = 42^\circ$	1,563	Желто-зеленый

Гексагидрат оксалата урана(IV) $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением щавелевой кислоты к горячему раствору хлорида $\text{U}(\text{IV})$ в 1 М HCl с последующим нагреванием. Ромбический; квадратные пластинки, являющиеся двойниками прорастания, сплющены по $\{010\}$, удлинены по $[001]$, со следами поверхностей срастания, параллельных сторонам квадратов.

Оптически двуосный, отрицательный, с очень малым углом оптических осей.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,496
$Y = a$	1,614
$Z = c$	1,614

Цвет зеленовато-желтый.

Гексагидрат оксалата плутония(IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением щавелевой кислоты к раствору PuCl_4 в соляной кислоте. Конечные концентрации: $\text{Pu} - 1,3$ г/л, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2,2$ г/л и $\text{HCl} - 0,75$ М.

Ромбический, с отношением осей $c : a$, приблизительно равным 1 : 1. Наблюдаются отдельные кристаллы с развитием в виде листов, сплюснутые по $\{010\}$, удлинённые по $[001]$ и ограниченные $\{101\}$. Образует крестообразные двойники прорастания с плоскостью двойникования $\{101\}$. Обычно псевдотетрагонален из-за имитирующего двойникования, при котором образуются пластинки квадратной или восьмиугольной формы; последняя получается при развитии $\{102\}$ вместо $\{101\}$ (рис. 133).

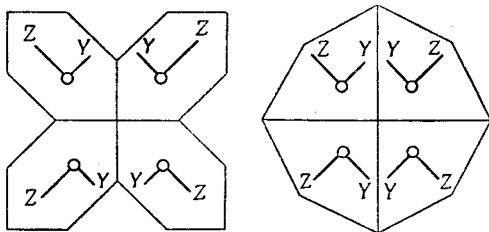


Рис. 133. Кристаллический габитус и оптическая ориентировка $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

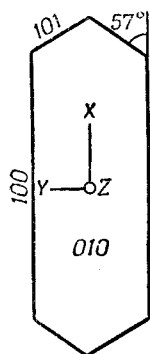
Оптически двуосный, отрицательный, с углом оптических осей $2V = 29^\circ$.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,505
$Y = a$	1,640
$Z = c$	1,651

Цвет в массе фисташково-зеленый, желто-зеленый в проходящем свете.

Двойной оксалат плутония (IV) и висмута (III). Получен осаждением щавелевой кислотой из 4 М HNO_3 , содержащей Pu (IV) и висмут в мольном отношении 1:1. Этому соединению условно приписана формула $\text{PuBiH}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Тетрагональный; кристаллы в форме квадратных пинакоидальных пластинок. Оптически одноосный, отрицательный, с показателями преломления 1,646 для обыкновенного и $1,51 \pm 0,01$ для необыкновенного луча.



8-оксихинолят плутония (IV). Получен добавлением спиртового раствора 8-оксихинолина к раствору PuCl_4 при буфере уксусная кислота — ацетат натрия. Это соединение описано Паттоном [16].

Ромбический, с отношением осей $c : a = 0,65$. Кристаллический габитус — листочки, сплюснутые по $\{010\}$, удлинённые по $[001]$, включающие формы $\{100\}$ и $\{101\}$ (рис. 134).

Оптически двуосный, положительный, с небольшим углом оптических осей.

Рис. 134. Оптическая ориентировка 8-оксихинолята Pu (IV).

Ориентировка	n (5893 Å)	Плеохроизм
$X = c$	$1,766 \pm 0,004$	Коричневый
$Y = b$	$1,766 \pm 0,004$	Коричневый
$Z = a$	1,86	Зеленый

Дигидрат основного хлорида уранила $\text{UO}_2\text{OHCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из водных растворов хлорида уранила. Формула, указанная выше, приведена у Гмелина [19]. Если кислотность раствора обуславливается гидролизом, кристаллизация основной соли сопровождается образованием нормального хлорида.

Моноклинный; кристаллы представляют собой пластинки $\{100\}$, удлинённые по $[010]$ и ограниченные $\{001\}$ и $\{011\}$.

Оптически двуосный, положительный, $2V \simeq 10^\circ$ для натриевого света. Крайне высокая дисперсия оптических осей, $v > r$. Соединение ведет себя как одноосное для света с длиной волны 6800 Å. Сильная горизонтальная дисперсия острой биссектрисы.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,639
Y почти перпендикулярно к $\{100\}$	1,641
Z	1,674

Цвет в массе желтый; в проходящем свете — слегка желтоватый, без заметного плеохроизма.

Моногидрат хлорида уранила $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из растворов хлорида уранила, содержащих свободную кислоту в количествах,

достаточных для предотвращения гидролиза. Гмелин [19] наряду с моногидратом упоминает о существовании тригидрата хлорида уранила. Химический анализ описываемых ниже кристаллов показывает, что соединение является моногидратом. Моноклинный; пластинчатый {010}, с удлинением по [001].

Оптически двуосный, положительный, $2V = 44^\circ$ для натриевого света. Обнаруживает крайне высокую дисперсию острой биссектрисы, что обуславливает резко аномальную интерференционную окраску при определенной ориентировке.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X \wedge c = 12^\circ$	1,672
Y	1,676
$Z = b$	$1,700 \pm 0,004$

Цвет желтый, с умеренным поглощением: $Z > Y = X$.

Дигидрат кислого хлорида уранила $\text{H}_2\text{UO}_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется при самопроизвольном испарении растворов хлорида уранила в крепкой соляной кислоте.

Кристаллы, повидимому, принадлежат к ромбо-пирамидальному виду симметрии ($mm2$), хотя точно этого установить нельзя, так как гониометрические измерения отсутствуют. Кристаллический габитус — призмы, удлиненные по [100], ограниченные {100}, с преобладанием форм {011} и {001} в зоне призмы. Оптически двуосный, отрицательный, с очень большим углом оптических осей и отчетливой их дисперсией, $r > v$.

Ориентировка	n (5839 Å)
$X = a$	1,610
$Y = b$	1,621
$Z = c$	1,631

Цвет желтый, без заметного плеохроизма.

Дицезийуранилтетрахлорид $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$. Кристаллизуется из растворов, содержащих хлорид цезия и хлорид уранила в стехиометрических отношениях и свободную HCl в количестве, достаточном для предотвращения гидролиза хлорида уранила.

Триклинный. Николс и др. [31] приводят результаты измерений углов между гранями, которые, однако, не согласуются друг с другом. Кристаллический габитус — листочки, удлиненные по [001], сплюснутые по {010}. Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 49^\circ$, без заметной дисперсии оптических осей или биссектрис.

Ориентировка	n (5893 Å)
X	1,608
Y почти перпендикулярно к {010}	1,674
$Z \wedge c$ близко к 0	1,687

Цвет желтый, поглощение: $Z > Y > X$. Показатели преломления, приведенные выше, не согласуются с теми, которые были опубликованы Николсом и др. [31] на основании измерений на призмах неизвестной оптической ориентировки, образованных естественными кристаллическими гранями.

Гексагидрат нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из водных или слабых азотнокислых растворов нитрата уранила. По утверждению Колани [32], область устойчивости этого соединения простирается до мольного отношения свободной HNO_3 к $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, равного 4,96.

Ромбический; отношение осей, по измерениям Провостайе, опубликованным Гротом [12], $a : b : c = 0,8737 : 1 : 0,6088$. Кристаллический габитус изменчивый, обычно пластинчатый $\{100\}$, включает формы $\{010\}$ и $\{111\}$.

Оптические свойства частично приведены Винчеллом [1]. Двуосный, положительный, $2V = 44^\circ$, со слабой дисперсией оптических осей, $v > r$.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = a$	1,484
$Y = b$	1,497
$Z = c$	1,572

Цвет зеленовато-желтый, поглощение $Z > Y > X$.

Тригидрат нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из растворов нитрата уранила в крепкой азотной кислоте. Как сообщает Колани [32], область устойчивости соли указанного состава простирается между значениями мольного отношения HNO_3 к $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 4,96 и 12,2.

Триклинный. Гониометрические константы, описанные Вырубовым [29], после приведения их к обычному виду: $a : b : c = 0,7945 : 1 : 0,5633$; $\alpha = 94^\circ 12'$; $\beta = 94^\circ 25'$; $\gamma = 98^\circ 16'$. Кристаллический габитус — пластинки $\{001\}$, включающие формы $\{100\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{201\}$, $\{\bar{1}11\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 60^\circ$ (измерено), со слабой дисперсией оптических осей, $r > v$. Главные показатели преломления равны 1,504, 1,586 и 1,610.

Цвет желтый, со слабым поглощением: $Z > Y > X$.

Аммонийуранилтринитрат $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$. Кристаллизуется из растворов нитратов — компонентов в крепкой азотной кислоте. Получается также иногда в виде метастабильной фазы при испарении на предметном стекле водных растворов, содержащих нитраты уранила и аммония в мольном отношении от 0,5 до 1.

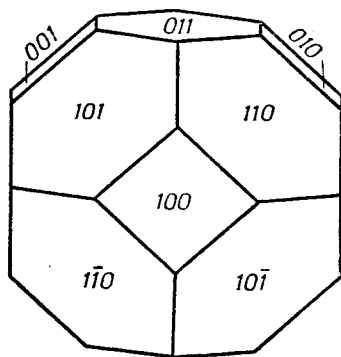


Рис. 135. Кристаллический габитус $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3$, проекция на грань $\{100\}$.

Ромбоэдрический, по результатам измерений Штейнметца, опубликованным Гротом [12], $\alpha = 97^\circ 6'$. Преобладающей формой является ромбоэдр $\{100\}$, часто измененный на $\{101\}$ и $\{110\}$.

Оптически одноосный, отрицательный, с показателями преломления 1,640 для обыкновенного луча и 1,472 для необыкновенного.

Цвет желтый, с сильным поглощением $O > E$.

Аммонийплутонилтринитрат $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3$. Кристаллизуется из слабых кислотных растворов, содержащих нитраты аммония и плутонила.

Ромбоэдрический, $\alpha = 96^\circ$. Изоморфен с описанным выше $\text{NH}_4\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$. Кристаллический габитус одинаковый благодаря одинаковому развитию $\{100\}$, $\{101\}$ и $\{110\}$, причем последняя форма имеет штриховку параллельно $\langle 100 \rangle$ (рис. 135). Наблюдаются также формы $\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$ и $\{201\}$. Плотность 3,43.

Оптически одноосный, отрицательный; показатели преломления равны 1,655 для обыкновенного луча и 1,488 для необыкновенного.

Цвет в массе оранжево-коричневый; в проходящем свете удивительно плеохроичен, в направлении обыкновенного луча — зеленый, необыкновенного — розовый.

Дигидрат диаммонийуранилтетранитрата $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Как указывает Колани [33], является единственной двойной солью, образующейся в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°. Устойчив в растворах с молярным отношением нитрата уранила к нитрату аммония от 0,526 до 0,232.

Моноклинный. Николс и др. [31] приводят для этого соединения нижеследующие гониометрические константы — $a:b:c = 1,8419:1:0,5594$; $\beta = 94^\circ 55'$. Значение c является, повидимому, ошибочным. Имевшиеся кристаллы были не подходящими для точного определения этой константы, но из гониометрических измерений и измерений углов между зонами при микроскопическом исследовании найдено, что c равно

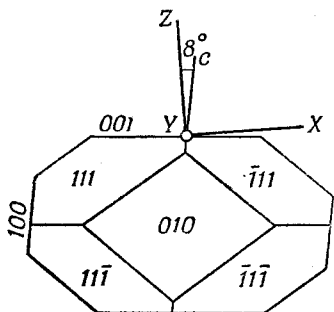


Рис. 136. Оптическая ориентировка $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

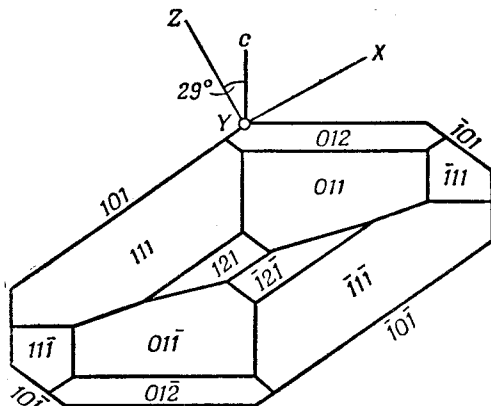


Рис. 137. Оптическая ориентировка $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$.

$0,667 \pm 0,010$. Наблюдались следующие формы: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{111\}$ и $\{1\bar{1}1\}$ с изометричным развитием или пластинчатым по $\{010\}$ или $\{001\}$ (рис. 136).

Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 24,5^\circ$; обнаруживают умеренную наклонную дисперсию биссектрис, без заметной дисперсии оптических осей.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X \wedge a = 3^\circ$	1,498
$Y = b$	1,620
$Z \wedge c = 8^\circ$	1,626

Цвет желтый. Измеренные показатели преломления не совпадают с теми, которые дают Николс и др. [31].

Диаммонийуранилтетранитрат $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$. Эта соль, относительно которой нет никаких указаний в литературе, кристаллизуется как метастабильная форма из водных растворов, содержащих $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и нитрат аммония в молярном отношении, приблизительно от 0,23 до 1, когда указанным растворам дают испаряться без перемешивания при комнатной температуре. Формула соли была установлена химическим анализом.

Моноклинный; $a:b:c = 1,554:1:1,131$; $\beta \simeq 90^\circ$. Кристаллический габитус — призматический по $[010]$ с формами $\{001\}$, $\{101\}$ и $\{1\bar{1}1\}$, ограниченными $\{111\}$, $\{111\}$, $\{011\}$ и $\{012\}$ и $\{121\}$ (рис. 137).

Оптически двуосный, положительный, с умеренной дисперсией оптических осей, $v > r$; $2V = 55^\circ$.

Оrientировка	n (5893 Å)	Плеохроизм
X	1,544	Светлый зеленовато-желтый
$Y = b$	1,562	Зеленовато-желтый
$Z \wedge c = 29^\circ$	1,670	Желтый

В противоположность дигидрату эта соль сильно флюоресцирует.

Тригидрат сульфата уранила $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Кристаллизуется из водных или разбавленных сернокислых растворов сульфата уранила. Условия устойчивости при 25° в системе $UO_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ даны Колани [34].

Моноклинный; имеет вид призм: основная форма {110} с вертикальной штриховкой, слабо развитая форма {010}; призмы ограничены формой {111}. Совершенная спайность по {110}.

Оптически двуосный, отрицательный, с очень большим углом оптических осей, сильной дисперсией оптических осей, $v > r$, и перекрещенной дисперсией перпендикулярно острой биссектрисе, что обуславливает аномальную интерференционную окраску.

Оrientировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,582
Y	1,590
$Z \wedge c = 3^\circ$	1,598

Цвет желтый, поглощение: $Z > Y > X$. Николс и др. [31] описывают это соединение как двуосное, положительное, с прямым погасанием, что противоречит приведенным данным. В. Л. Левшин и Г. Д. Шереметьев [35] сообщают значения показателей преломления, которые хорошо согласуются с приведенными выше. В. Л. Левшин также описывает полиморфную модификацию $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, полученную дегидратированием обычной формы и рекристаллизацией из водного раствора. Эта модификация, которая не получается в виде гемидрических кристаллов, имеет, как сообщают, более низкие показатели преломления, чем обычная форма.

Пентагидрат кислого сульфата уранила $H_2(UO_2)_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Кристаллизуется из растворов сульфата уранила в крепкой серной кислоте. По утверждению Колани [34], область устойчивости этой соли при 25° ограничена значениями мольного отношения H_2SO_4 к UO_2SO_4 10,06 и 38,2.

По данным Вырубова [29], ромбический псевдотетрагональный; кристаллы имеют форму квадратных пластинок, являющихся полисинтетическими двойниками со слоями, направленными почти под прямым углом друг к другу вдоль диагоналей квадратов.

Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 9^\circ$.

Оrientировка	n (5893 Å)
X перпендикулярно к поверхности пластинок	1,563
Y почти параллельно сторонам квадратных пластинок	1,597
Z почти параллельно сторонам квадратных пластинок	1,597

Пентагидрат диаммонийдиуранилтрисульфата $(NH_4)_2(UO_2)_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Кристаллизуется из водных растворов сульфатов уранила и аммония. По данным Колани [34], область устойчивости этой двойной соли при 25° ле-

жит между значениями мольного отношения UO_2SO_4 к $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 53 и 3,27.

Ромбический; отношение осей приблизительно равно $a:b:c = 1,00:1:0,91$. Кристаллы, пластинчатые по $\{010\}$, включают формы $\{101\}$ и $\{110\}$ (рис. 138).

Оптически двуосный, отрицательный, с заметной дисперсией оптических осей, $v > r$; $2V = 18^\circ$.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	1,560
$Y = c$	1,582
$Z = a$	1,583

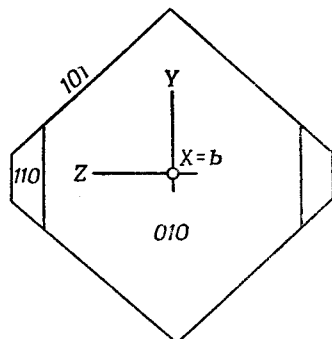


Рис. 138. Оптическая ориентировка $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Пентагидрат диаммонийдиплутонилтри-сульфата $(\text{NH}_4)_2(\text{PuO}_2)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Получен при обработке $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3$ серной кислотой. Ромбический; приблизительное отношение осей $a:b:c = 1,0:1:0,91$.

Измеренные углы $(101) \wedge (\bar{1}01) = 85^\circ$ и $[\bar{1}11] \wedge [\bar{1}\bar{1}1] = 73^\circ$. Кристаллы, пластинчатые по $\{010\}$, включают формы $\{101\}$, $\{110\}$ и $\{001\}$. Изоморфен соответствующей соли уранила, описанной выше.

Оптически двуосный, отрицательный, с заметной дисперсией оптических осей, $v > r$; угол $2V = 25^\circ$ (измерено).

Ориентировка	n (5893 Å)
$X = b$	$1,565 \pm 0,004$
$Y = c$	1,589
$Z = a$	1,591

Цвет желтый, поглощение: $Z = Y > X$.

Дигидрат диаммонийуранилдисульфата $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из водных растворов сульфата аммония и уранила. Колани [34] в качестве пределов устойчивости этого соединения при 25° приводит значения мольного отношения UO_2SO_4 к $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,27 и 0,09.

Моноклинный; с параметрами $a:b:c = 1,050:1:3,157$; $\beta = 118^\circ 34'$.

Кристаллический габитус — пластинки $\{100\}$, ограниченные $\{001\}$, $\{011\}$, $\{012\}$, $\{\bar{1}02\}$ и $\{\bar{1}11\}$.

Оптический двуосный, положительный, с умеренной дисперсией оптических осей, $v > r$; $2V = 39^\circ$.

Ориентировка	n (5893 Å)
$X \wedge c$ близок к 0	1,558
$Y = b$	1,562
Z	1,600

Цвет зеленовато-желтый, поглощение: $Z > Y = X$.

Дигидрат ацетата уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизуется из водных или уксуснокислых растворов ацетата уранила при комнатных температурах.

Ромбический. Измерения углов показали, что гониометрические константы совпадают со значениями, измеренными Шабусом и опубликованными Николсом и др. [31]: $a:b:c = 0,7817:1:0,3551$. Обычными формами являются $\{100\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{010\}$ и $\{120\}$. Кристаллы призматические $[101]$ или пластинчатые $\{100\}$ (рис. 139).

Оптически двуосный, положительный, с небольшим углом оптических осей и высокой их дисперсией; $2V(4700 \text{ Å}) = 22^\circ$, $2V(5350 \text{ Å}) = 18,5^\circ$ и $2V(5893 \text{ Å}) = 10,5^\circ$; в свете с длиной волны около 7000 Å ведет себя как одноосный.

Ориентировка	$n(5000 \text{ Å})$	$n(6000 \text{ Å})$
$X = b$	1,528	1,535
$Y = a$	1,531	1,536
$Z = c$	1,622	1,621

Цвет желтый, поглощение: $Z > Y > X$. Приведенные показатели преломления не совпадают со значениями, опубликованными Николсом и др. [31].

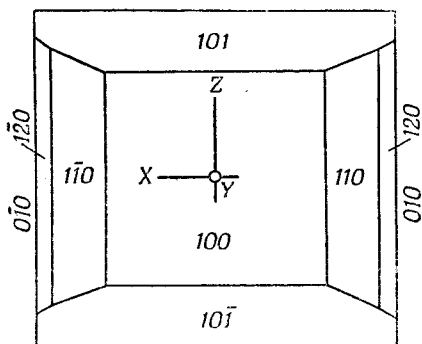


Рис. 139. Оптическая ориентировка $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Натрийуранилтриацетат
 $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, **натрийнептунилтриацетат** $\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, **натрийплутонилтриацетат** $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, **натрийамерицилтриацетат** $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$. Первые три соединения получены добавлением избытка ацетата натрия к раствору $0,5 \text{ M}$ по HNO_3 и 1 M по NaNO_3 , содержащему соответствующие XO_2 -ионы. Получение соединения америцила было описано Эспри, Стефану и Пеннеменом [36].

Все четыре соединения изоморфны; кристаллизуются в тритетраэдрическом виде симметрии (23) кубической системы. Структурные параметры первых трех соединений даны Захариазеном [37]. Кристаллический габитус тетраэдрический. Оптически изотропны.

Соединение	$n(5893 \text{ Å})$	Цвет
$\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	$1,5015 \pm 0,0005$	Желтый
$\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	$1,5105 \pm 0,0005$	Бледный зеленовато-желтый
$\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	$1,518 \pm 0,001$	Розовый
$\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	$1,528 \pm 0,002$	Желтый

Показатели преломления измерены иммерсионным методом. Некоторые из обычно употребляемых иммерсионных масел, включая жидкости Шиллабера для определения коэффициентов преломления, реагируют с двойными ацетатами. Показатели преломления определены в смесях ньюола с α -моноклорнафталином, которые были вполне инертны по отношению к этим соединениям.

Для показателя преломления натрийуранилацетата в литературе опубликовано несколько несогласующихся значений. Ионсен [38] нашел, что $n(5893 \text{ Å}) = 1,50138$. Это значение является средним из двух — $1,50162$ и $1,50114$, — измеренных соответственно на правовращающих и левовращающих кристаллах. Не существует, повидимому, очевидных причин, обуславливающих влияние направления вращения плоскости поляризации в энантиоморфных соединениях на величину показателя преломления, и различие между двумя его значениями может объясняться тем, что вычисления производились с точностью, превышающей точность

измерений. Розе [39] сообщает результаты нескольких измерений для света различной длины волны. Интерполяция их к 5893 \AA дает значение показателя преломления, равное 1,50436. Как Ионсен, так и Розе измеряли показатели преломления на спектрометре, применяя в качестве призмы естественный тетраэдрический кристалл. Возможным источником ошибок является наличие вицинальных граней, обуславливающее появление размноженных сигналов, что было отмечено Розе. Еще одно определение, сделанное Райтери и приведенное у Гмелина [19], дало значение $n(5893) \text{ \AA} = 1,5044$.

Гексагидрат натрийцинктриплутонилэнаацетата
 $\text{NaZn}(\text{PuO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен добавлением ацетата цинка и ацетата натрия к раствору шестивалентного плутония в разбавленной уксусной кислоте.

Моноклинный; изоморфный соответствующей соли уранила. Простые кристаллы в форме призм, удлинённых по $[010]$ и состоящих из форм $\{100\}$, $\{001\}$ и $\{111\}$. Обычно существуют в виде простых или полисинтетических двойников с плоскостью двойникования $\{110\}$. Такие двойники имеют псевдооктаэдрический вид.

Оптически двуосный, оптическая плоскость и Z перпендикулярны к $\{010\}$. Показатели преломления, соответствующие направлениям колебаний Z и X , равны 1,490 и 1,486.

Цвет розовый.

Для соответствующих показателей преломления соли уранила Винчелл [2] приводит значения 1,480 и $1,475 \pm 0,002$.

Тригидрат оксалата уранила $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением избытка щавелевой кислоты к разбавленному раствору нитрата уранила в 1 M азотной кислоте с последующим нагреванием.

Моноклинный. Кристаллы имеют форму прямоугольных или ромбических пластинок $\{010\}$, удлинённых в направлении $[001]$, с углом при вершине, равным 51° (рис. 140).

Оптически двуосный, положительный, $2V = 31^\circ$.

Ориентировка	$n(5893 \text{ \AA})$
$X = b$	1,476
Y	1,486
$Z \setminus c$ близок к 0	1,634

Тригидрат оксалата плутонила $\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Получен добавлением избытка щавелевой кислоты к концентрированному раствору нитрата плутонила в разбавленной азотной кислоте.

Моноклинный; изоморфный тригидрату оксалата уранила, описанному выше. Типичный кристаллический габитус — прямоугольные $\{010\}$ пластинки.

Оптически двуосный, положительный, с углом оптических осей умеренной величины, $2V = 50^\circ$ (измерено).

Ориентировка	$n(5893 \text{ \AA})$	Плеохроизм
X	1,498	Розовый
$Y = b$	1,520	Розовый
Z почти параллельно краю пластинки	1,620	Зеленый

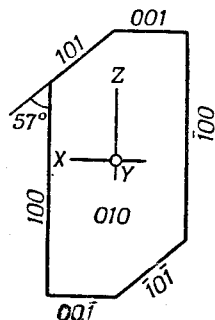


Рис. 140. Оптическая ориентировка $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В заключение авторы выражают свою благодарность Эллингеру, который производил рентгеноструктурный анализ соединений методом порошка, и Уокеру, определившему оптические свойства нескольких соединений церия и тория.

ЛИТЕРАТУРА

1. Winchell A. N., The Microscopic Characters of Artificial Inorganic Solid Substances of Artificial Minerals, 2d ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1931.
2. Winchell A. N., The Optical Properties of Organic Compounds, University of Wisconsin Press, Madison, 1943.
3. Phipps T. E., Sears G. W., Seifert R. L., Simpson O. C., Paper 6. 1a of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
4. Zachariasen W. H., Paper 20.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
5. Groth P., Chemische Kristallographie, vol. I, Engelmann W., Leipzig, 1906.
6. Pabst A., Am. J. Sci., **22**, 426—430 (1931).
7. Kraus E. H., Z. Krist., **34**, 397—431 (1901).
8. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. V, Longmans, Green and Co., Ltd., London, 1946.
9. Jolin S., Bull. soc. chim., **21**, 533—540 (1874).
10. Anderson H. H., Paper 6.19 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
11. Anderson H. H., Paper 6.17 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
12. Groth P., Chemische Kristallographie, vol. II, Engelmann W., Leipzig, 1908.
13. Anderson H. H., Paper 6.16 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
14. Wylie A. W., J. Chem. Soc., **1947**, 1687—1692.
15. Вырубов М. Г., Bull. soc. franc. mineral., **25**, 66—69 (1902).
16. Patton R. L., Paper 6.37 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
17. Johansen A., Manual of Petrographic Methods, 2d ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1918.
18. Mooney R. C. L., Zachariasen W. H., Paper 20.1 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
19. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nummer 55, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin, 1936.
20. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **2**, 388—390 (1949).
21. Fried S., Davidson N. R., Paper 6.11 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
22. Anderson H. H., Paper 6.13 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
23. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **1**, 268—269 (1948).
24. Anderson H. H., Paper 6.220 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
25. Brauner B., Z. anorg. Chem., **39**, 261—294 (1904).
26. Dieke G. H., Duncan A. B. F., Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, Nat. Nucl. En. Ser., Div. III, vol. 2, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
27. Hillebrand W. F., Melville W. H., Am. Chem. J., **14**, 1—9 (1892).
28. Anderson H. H., Paper 6.14 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
29. Вырубов М. Г., Bull. soc. franc. mineral., **32**, 340—365 (1909).
30. Anderson H. H., Paper 6.2 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
31. Nichols E. L., Howes H. L., Merritt E., Wilbur D. T., Wick F. G., Fluorescence of the Uranyl Salts, Carnegie Inst. Wash. Pub., 298 (1919).
32. Colani A., Bull. soc. chim., **39**, 1243—1245 (1926).
33. Colani A., Bull. soc. chim., **43**, 194—199 (1928).
34. Colani A., Bull. soc. chim., **43**, 754—762 (1928).
35. Левшин В. Л., Шереметьев Г. Д., Ж. Э. Т. Ф., **17**, 204—226 (1948).
36. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 1425—1426 (1950).
37. Zachariasen W. H., Paper 20.7 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
38. Johnsen A., Neues Jahrb. Mineral. Geol., Beilage Bd. 23, 237—344 (1907).
39. Rose H., Neues Jahrb. Mineral. Geol., Beilage Bd. **29**, 53—105 (1910).

Глава 20

СВОЙСТВА ТЯЖЕЛЫХ ЯДЕР В ОТНОШЕНИИ ДЕЛЕНИЯ НА МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНАХ И САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ДЕЛЕНИЯ

И. АЙЗЕНГА, В. МЕНИНГ и Г. СИБОРГ

Большая часть сведений, собранных в этой главе, уже приводилась в других главах этого тома, но вопросы деления как на медленных нейтронах, так и самопроизвольного достаточно интересны для оправдания краткого и цельного изложения этих данных.

Таблица 142

Поперечные сечения деления на медленных нейтронах

Ядро ^а	Опубликованное значение поперечного сечения, 10^{-24} см ²	Литера- тура	Ядро ^а	Опубликованное значение поперечного сечения, 10^{-24} см ²	Литера- тура
Ra ²²³	< 100	2	Np ²³⁴	900 ± 400^b	17
Ra ²²⁶	< 0,0001	3	Np ²³⁷	$0,019 \pm 0,003^b$	18
Ra ²²⁸	< 2	2	Np ²³⁸	1700 ± 200^b	19
Ac ²²⁷	< 2	2	Np ²³⁹	< 3	20
			Pu ²³⁸	18 ± 1^b	21
Th ²²⁷	1000^{+1500}_{-500}	4,5		18	22
				20	23
Th ²²⁸	$\leq 0,3$	5	Pu ²³⁹	664	24
Th ²²⁹	45 ± 12	5	Pu ²⁴¹	1060 ± 90	25
Th ²³⁰	$\leq 0,001$	6		$500 - 1000$	26
Th ²³²	$\leq 0,00002$	6	Am ²⁴¹	$3,0 \pm 0,2$	27
Th ²³⁴	$\leq 0,02$	7		3	23
Pa ²³⁰	1500 ± 250	8	Am ^{242m}	~ 2000	28
Pa ²³¹	$0,01 \pm 0,005$	6	Am ²⁴²	~ 6000	28
Pa ²³²	700 ± 70	8		~ 2500	23
Pa ²³³	≤ 1	9,10	Am ²⁴³	< 25	23
U ²³²	83 ± 15	11		< 40	28
U ^{233^б}		12	Cm ²⁴²	< 5	23
U ²³⁴	$\leq 0,005$	7			
	$\leq 0,65$	13			
U ²³⁵	545	14			
U ²³⁸	$\leq 0,001$	15			
	$\leq 0,0005$	16			

^а Подчеркнуты ядра, для которых обнаружено деление на медленных нейтронах.

^б Для U²³³ не приводится определенного значения поперечного сечения деления. Об этом поперечном сечении сообщалось [12], что оно „такого же порядка, что и у U²³⁵“.

^в Данные по оценке авторов обзора.

Таблица 143

Поперечные сечения радиационного захвата

Ядро	Поперечное сечение (n, γ), 10^{-24} см ²	Литература	Ядро	Поперечное сечение (n, γ), 10^{-24} см ²	Литература
Ra ²²⁶	15	29	Pu ²³⁸	455 ± 50	40
Ra ²²⁸	~35	30	Pu ²³⁹	361	24
Ac ²²⁷	500 ± 35	31	Pu ²⁴¹	200—400	41
Th ²³⁰	50	32		~ 250	42
Th ²³²	6,8	33		350—400	25
Th ²³³	1400 ± 200	31	Pu ²⁴²	~ 100	43, 44
Th ²³⁴	1,8	34		40 ± 20	31, 45
Pa ²³¹	293 ± 44	35	Am ²⁴¹	900 ^a	46
				884	47
Pa ²³³	40 ⁺⁴⁰ -20	35		300	28
			Am ²⁴²	~2000	28
Pa ²³³	37 ± 14	36		5500	23
U ²³²	< 500	11	Am ²⁴³	~50	48
U ²³⁴	72 ± 10	31, 37	Cm ²⁴³	~25	49
U ²³⁵	100	14	Cm ²⁴⁴	<5	49
U ²³⁸	2,80	24			
U ²³⁹	22	38			
Np ²³⁷	170	39			

^a По оценке авторов обзора.

Имеющиеся к настоящему времени данные по эффективным поперечным сечениям деления и реакции n, γ на медленных нейтронах, а также по скорости самопроизвольного деления сведены соответственно в табл. 142, 143 и 144.

Таблица 144

Пороги фотоделения [54]

Ядро мишени, оно же промежуточное ядро	Порог фотоделения, Мэв
Th ²³²	5,40 ± 0,22
U ²³³	5,18 ± 0,27
U ²³⁵	5,31 ± 0,27
U ²³⁸	5,08 ± 0,15
Pu ²³⁹	5,31 ± 0,25

АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОПЕРЕЧНИКОВ ДЕЛЕНИЯ

Многие измерения из приведенных в табл. 142 произведены в тепловой колонке аргонского реактора на тяжелой воде. Сравнительно большой поток тепловых нейтронов, который можно было получить на этом и подобных ему реакторах, дал возможность достичь очень большой чувствительности при измерениях деления, что позволяло испытывать очень маленькие образцы. Однако для полного использования таких больших потоков необходимо существенно снизить фон обычных камер деления [1].

Этот фон имеет в основном два источника: 1) множество небольших импульсов, которые можно приписать вторичным электронам, возникающим под действием γ -квантов большой энергии за счет процессов (n, γ) и 2) фон импульсов деления, возникающий за счет примеси урана в металлических стенках камеры. Гиорсо и Бентли [1] нашли, что фон обоих видов значительно снижается заменой обычной камеры и отдельных ее частей камерой, изготовленной почти целиком из органического стекла и бакелита. Поверхности, которые должны быть проводящими, были посеребрены. В качестве газа, заполняющего камеру, применяли аргон. В такой модифицированной камере деления нормальный фон был понижен до 15—50 делений в минуту в потоке медленных нейтронов $8 \cdot 10^{10}$ нейтронов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Чувствительность, соответствующая этому

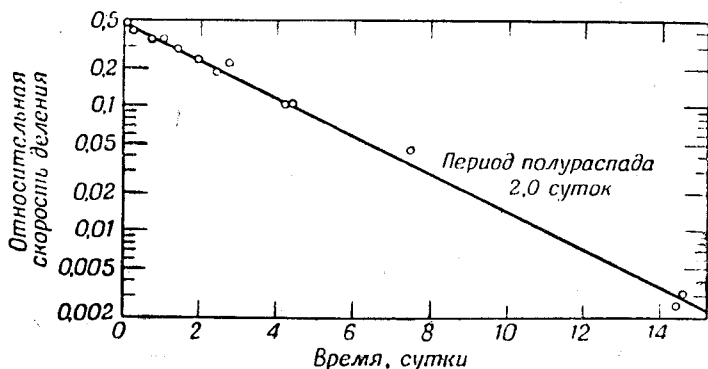


Рис. 141. Кривая убыли скорости деления неоптуния, полученного при бомбардировке урана дейтронами с энергией 20 Мэв [19].

Скорость деления уменьшается с периодом полураспада 2,0 суток; это в сочетании с другими фактами указывает, что делящимся изотопом является Np^{238} .

потоку, для эффективного поперечного сечения $100 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ составляет приблизительно один импульс деления в минуту на микрограмм делящегося вещества.

Абсолютное значение эффективного поперечного сечения обычно определяется не прямо, а путем сравнения числа импульсов деления исследуемых ядер с числом импульсов деления для стандартных навесок U^{233} , U^{235} или Pu^{239} . Эффект флуктуаций мощности реактора может быть исключен применением двух комплектов ионизационных камер и регистрирующих контуров, на которых одновременно измеряются стандартный и исследуемый образцы [1].

При такой точной и чрезвычайно чувствительной методике можно измерять деление короткоживущих изотопов и проверять тождественность короткоживущих делящихся изотопов, наблюдая убыль делимости во времени. Рисунок 141 иллюстрирует применение этого метода Стадиером и другими [19] для измерения эффективного поперечника деления Np^{238} .

ЭФФЕКТИВНОЕ ПОПЕРЕЧНОЕ СЕЧЕНИЕ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

Вследствие несовершенства теории деление на тепловых нейтронах рассматривается здесь эмпирически. Имеется, однако, достаточно данных для рассмотрения эмпирически установленного соответствия между поперечным сечением деления на тепловых нейтронах и поперечным сечением захвата.

Анализ результатов, приведенных в табл. 142, показывает, что большой процент ядер, способных делиться на медленных нейтронах, содержит нечетное число нейтронов. Добавление одного теплового нейтрона к ядру с нечетным числом нейтронов приводит к тому, что их число становится четным. Поэтому образовавшееся составное ядро обладает большей энергией возбуждения, чем промежуточное ядро, образованное при захвате теплового нейтрона соседним изотопическим ядром с четным числом нейтронов. Таким образом, наблюдаемое деление под действием медленных нейтронов Th^{227} , Th^{229} , Pa^{230} , Pa^{232} , U^{233} , U^{235} , Np^{238} , Pu^{239} , Pu^{241} и Am^{242} находится в качественном согласии с теорией Бора и Уиллера [50]. В своей классической работе они вычислили энергию E_f , потребную для критической деформации тяжелого ядра, в которой оно нуждается ранее, чем сможет подвергнуться делению. Для ядра (Z, A) , которое должно делиться на медленных нейтронах (т. е. подвергаться такому делению, которое может успешно конкурировать с другими процессами выхода из возбужденного состояния), Бор и Уиллер показали, что энергия связи нейтрона к ядру (Z, A) должна превышать критическую энергию деформации ядра $(Z, A + 1)$. На основании этого они сделали вывод, что деление на тепловых нейтронах в природном уране в основном связано с изотопом U^{235} , содержащим нечетное число нейтронов.

Франкель и Метрополис [51] продолжили расчеты Бора и Уиллера по критической энергии деформации. Оказался безуспешным ряд попыток привести в количественное соответствие имеющиеся экспериментальные данные с теми, которые ожидаются теоретически. Так, наблюдалось деление на тепловых нейтронах некоторых ядер с энергией связи нейтрона меньшей, чем соответствующее значение E_f , вычисленное Франкелем и Метрополисом. Например, эти авторы предсказали, что значение E_f у Th^{230} будет равно 7,7 Мэв. Поскольку энергия связи нейтрона с ядром Th^{229} равна 6,6 Мэв [52], эти авторы на основе приведенных выше данных предсказали, что Th^{229} будет устойчив по отношению к делению на тепловых нейтронах с порогом энергии порядка 1 Мэв. Однако экспериментально найденное поперечное сечение деления на тепловых нейтронах приблизительно равно $45 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. Наоборот, энергия связи нейтрона к ядру Sm^{242} (5,9 Мэв [52]) значительно выше величины E_f (приблизительно 3,5 Мэв), предсказанной Франкелем и Метрополисом. Таким образом, согласно построению Бора и Уиллера, Sm^{242} должен очень легко делиться на тепловых нейтронах, однако поперечное сечение деления на тепловых нейтронах у него мало по сравнению с поперечным сечением захвата. Пороги деления, вычисленные из уравнений Хилла и Уиллера [53], оказались меньшими (5,7 и 2,5 Мэв соответственно для Th^{230} и Sm^{243}), чем у Франкеля и Метрополиса, потому что Хилл и Уиллер нормировали свои уравнения, пользуясь меньшим порогом деления для U^{239} . Тем не менее барьеры, вычисленные Хиллом и Уиллером, отличаются от наблюдаемых на величины, превышающие неточность эксперимента, и у них также получилась значительно большая чувствительность к изменению Z и A , что обнаруживается по опытным данным.

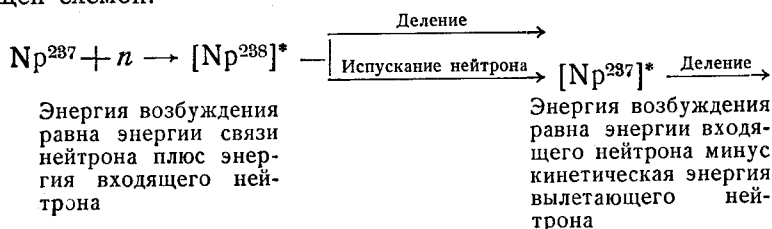
Пороги деления, полученные 1) по фотоделению [54] (табл. 144) и 2) по порогам деления на нейтронах [31] плюс энергия связи нейтрона (табл. 145), удивительно постоянны. Это подтверждает мысль [55], что пороги деления не должны быть в такой сильной зависимости от Z и A , как это предсказывается современными теориями. Зависимость поперечного сечения деления на быстрых нейтронах от энергии нейтронов [31] у Np^{237} также указывает, что величина E_f у Np^{237} должна быть близка к почти постоянному значению, приведенному в табл. 144 и 145. Поперечное сечение деления Np^{237} почти постоянно для энергий нейтронов от

Таблица 145

Пороги деления на нейтронах

Ядро мишени	Промежуточное ядро	Порог для энергии нейтронов [31], Мэв	Энергия связи нейтрона [52], Мэв	Наблюдаемый порог деления, Мэв
Th ²³²	Th ²³³	≤ 1	4,9	≤ 5,9
Pa ²³¹	Pa ²³²	≤ 0,4	5,4	≤ 5,8
U ²³⁸	U ²³⁹	≤ 0,9	4,9	≤ 5,8
U ²³⁴	U ²³⁵	≤ 0,3	5,4	≤ 5,7
Np ²³⁷	Np ²³⁸	≤ 0,3	5,3	≤ 5,6

2 до 5,5 Мэв. Таким образом, если предположить, что общий поперечник по отношению к нейтронам остается постоянным, то отношение ширины деления к ширине испускания нейтронов не зависит от энергии в этой ее области. Такое постоянство отношения деления к испусканию нейтронов наблюдается также в случае U²³⁸ [56]. Возрастание эффективного поперечного сечения деления у Np²³⁷ при энергии около 5,5 Мэв можно объяснить, предполагая, что при этой энергии ядро после испускания нейтрона обладает достаточной энергией возбуждения, чтобы делиться, т. е. E_f для Np²³⁷ равно 5,5 Мэв. Эти представления иллюстрируются следующей схемой:



Эффективные поперечные сечения деления других ядер как функция энергии нейтронов помогут определить, до какой степени сохраняется постоянство порогов деления в рассматриваемой области массовых чисел.

Таким образом, изменение E_f с Z и A оказывается таким небольшим, что представляется целесообразным привести в соответствие известные данные относительно поперечных сечений деления на медленных нейтронах с очень простым предположением, что E_f постоянно во всей рассматриваемой области. Данные показывают, что значение E_f , равное 5,3 Мэв, подходит для этой цели. Энергия связи [52] нейтрона (ЭСН) в ядре (Z , A) и разность между энергией связи нейтрона (ЭСН) и 5,3 Мэв приводятся в табл. 146. Большинство ядер, для которых эта разность оказывается положительной, обладает измеримым эффективным поперечником деления. Ни у одного из ядер с отрицательной разностью энергии (ЭСН минус 5,3 Мэв) не обнаруживается измеримого эффективного поперечного сечения деления на медленных нейтронах.

Была предложена более количественная корреляция эффективного поперечного сечения деления на медленных нейтронах [55], а именно для сравнения делимости ядер лучшей мерой, чем лишь одно значение σ_f [57], является отношение σ_f/σ_c (где σ_f и σ_c соответственно эффективные поперечные сечения деления и захвата на медленных нейтронах). Отношение эффективного поперечного сечения деления на тепловых нейтронах

Сопоставление делимости под действием медленных нейтронов, потенциального барьера деления и соответствующих энергий связи нейтрона

(Z, A)	(Z, A + 1)		ЭСН ^а	ЭСН - E _f ^б	Делимость на медленных нейтронах
	P	N			
Ra ²²⁶	ч ^в	нч ^г	4,7	-0,6	
Ra ²²⁸	ч	нч	4,5	-0,8	
Ac ²²⁷	нч	нч	5,0	-0,3	
Th ²²⁷	ч	ч	7,0	+1,7	+ ^д
Th ²²⁸	ч	нч	5,5	+0,2	
Th ²²⁹	ч	ч	6,6	+1,3	+
Th ²³⁰	ч	нч	5,3	0	
Th ²³²	ч	нч	4,9	-0,4	
Th ²³⁴	ч	нч	4,7	-0,6	
Pa ²³⁰	нч	ч	6,9	+1,6	+
Pa ²³¹	нч	нч	5,5	+0,2	+
Pa ²³²	нч	ч	6,8	+1,5	+
Pa ²³³	нч	нч	4,9	-0,4	
U ²³²	ч	нч	6,0	+0,7	+
U ²³³	ч	ч	6,7	+1,4	+
U ²³⁴	ч	нч	5,4	+0,1	
U ²³⁵	ч	ч	6,5	+1,2	+
U ²³⁸	ч	нч	4,9	-0,4	
Np ²³⁴	нч	ч	7,1	+1,8	+
Np ²³⁷	нч	нч	5,3	0	+
Np ²³⁸	нч	ч	6,4	+1,1	+
Np ²³⁹	нч	нч	5,0	-0,3	
Pu ²³⁸	ч	нч	5,8	+0,5	+
Pu ²³⁹	ч	ч	6,4	+1,1	+
Pu ²⁴¹	ч	ч	6,1	+0,8	+
Am ²⁴¹	нч	нч	5,5	+0,2	+
Am ²⁴²	нч	ч	6,6	+1,3	+
Am ^{242m}	нч	ч	6,6	+1,3	+
Am ²⁴³	нч	нч	5,2	-0,1	
Cm ²⁴²	ч	нч	5,9	+0,6	

^а ЭСН — энергия связи нейтрона к ядру (Z, A).

^б Значения E_f предполагаются постоянными, 5,3 Мэв.

^в ч — четный.

^г нч — нечетный.

^д Плюс означает, что деление на медленных нейтронах было обнаружено.

к эффективному поперечному сечению захвата тепловых нейтронов можно представить как

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_c} = \frac{\Gamma_f}{\Gamma_c},$$

где Γ_f — вероятность выхода в единицу времени промежуточного ядра из состояния возбуждения путем деления, а Γ_c — вероятность выхода

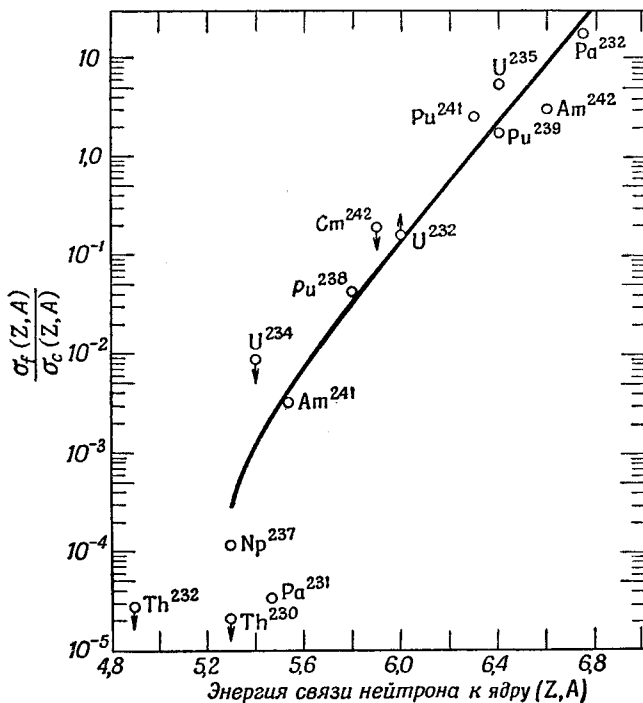


Рис. 142. График сравнительной делимости под действием медленных нейтронов.

$\sigma_f(Z, A)/\sigma_c(Z, A)$ означает отношение поперечника деления на медленных нейтронах к поперечнику поглощения для ядра (Z, A) . \circ — верхняя граница; δ — нижняя граница.

в единицу времени промежуточного ядра из состояния возбуждения путем испускания γ -кванта. Если Γ_c является функцией, мало меняющейся с изменением энергии возбуждения ядра в рассматриваемой области (5—7 Мэв), а Γ_f является функцией, которая сильно зависит от энергии возбуждения ядер в указанной выше области, тогда можно ожидать наличия корреляции между $\frac{\sigma_f}{\sigma_c}$ и разностью ЭСН — E_f . Конечно,

на отношение $\frac{\sigma_f}{\sigma_c}$ до некоторой степени повлияет тип ядра, но это обстоятельство невозможно учесть количественно. Например, вероятность испускания γ -лучей может быть меньшей для промежуточных делящихся ядер четно-четного типа, так как разность между уровнями будет большей, а это означает, что деление будет сравнительно более предпочтительным явлением и будет происходить при меньшей энергии возбуждения относительно барьера [58].

Значения для отношения σ_f/σ_c отложены на рис. 142 как функция соответствующих энергий связи нейтрона, причем предполагается, что во

всей рассматриваемой области E_f имеет практически постоянное значение [55]. Можно легко заметить, что отношение σ_f/σ_c резко падает с уменьшением энергии связи нейтрона. Связь между этими величинами оказывается настолько хорошей, что по известным двум из трех переменных (σ_f , σ_c и ЭСН) можно предсказать третью. Таким образом, используя вычисленные энергии связи нейтрона [52], можно предсказать несколько интересных значений отношения σ_f/σ_c . Например, σ_f/σ_c для U^{239} должно быть $\leq 0,1$. Поскольку измеренное значение поперечного сечения захвата тепловых нейтронов равно $22 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, можно предсказать, что для деления на тепловых нейтронах поперечное сечение для U^{239} окажется $\leq 2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$.

Была сделана попытка вычислить значения E_f по эмпирическому уравнению для периода полураспада самопроизвольного деления (по кривой рис. 143) в предположении, что вид уравнения Франкеля и Метрополиса правилен [58]. Это приводит к выражению

$$E_f = \left(19,0 - 0,36 \frac{Z^2}{A}\right) \text{ Мэв},$$

и, если отложить разность энергий (ЭСН минус вычисленное значение E_f) как функцию отношения $\frac{\sigma_f}{\sigma_c}$, получается корреляция с делением на медленных нейтронах примерно такая же, как это приведено в табл. 146 и на рис. 142. Однако из-за неточности уравнения для периода полураспада, значения E_f , вычисленные по периодам полураспада самопроизвольного деления, очень приблизительны.

Имеющиеся данные по делению на тепловых нейтронах и по захвату не позволяют сделать никаких количественных заключений относительно разницы в поведении ядер четного и нечетного типов. Делимость под действием медленных нейтронов, вероятно, зависит от типа ядра, как это имеет место в случае самопроизвольного деления (см. стр. 683). Однако при энергиях возбуждения, которые встречаются при делении на медленных нейтронах, тип ядер играет, повидимому, небольшую роль. В этой связи интересно, однако, отметить, что порог фотоделения U^{238} ($5,08 \pm 0,15 \text{ Мэв}$) может быть меньше, чем у U^{235} ($5,31 \pm 0,27 \text{ Мэв}$), что может служить указанием на наличие подобного эффекта.

Такие ядра, как Ra^{231} и Np^{237} , повидимому, находятся на границе делимости. Добавление нейтрона к этим ядрам сообщает образующемуся промежуточному ядру энергию $5,3 \text{ Мэв}$. Для ядер, у которых энергия связи нейтрона приблизительно равна E_f , количественные предсказания невозможны из-за неопределенности значения E_f . Однако ядра в этой области представляют особый интерес, так как они показывают, что порог деления не резкий, а размытый. Едва ли можно для такого экзотермического процесса ожидать действительного порога деления в смысле резкого прекращения реакции при определенной энергии нейтронов. Наличие самопроизвольного деления находится в согласии с такой точкой зрения.

Нужно подчеркнуть, что измеримые эффективные поперечные сечения деления на медленных нейтронах наблюдались лишь в очень небольшой части периодической системы элементов ($Z \geq 90$). Значения E_f конечно, каким-то образом меняются с изменением Z . Данные по самопроизвольному делению показывают, что вероятность деления, по существу, возрастает с увеличением Z . Интересно также отметить некоторые данные, свидетельствующие о том, что при возбуждении U^{238} и Th^{232} γ -лучами с энергией, заметно превышающей значение E_f , у Th^{232} обнаруживается меньшая делимость, чем у U^{238} , причем больший процент воз-

бужденных ядер Th^{232} распадается путем испускания нейтрона [58, 59]. Поэтому такая корреляция, какая приведена на рис. 142, является весьма приближенной, если ее распространить на некоторую область ядер.

За исключением данных для U^{233} , U^{235} и Pu^{239} отсутствуют данные, показывающие, в какой мере резонансы в области тепловых энергий нейтронов или вблизи нее влияют на значения поперечных сечений, приведенных в этой главе. Такие резонансы в сочетании с различием в спектре энергии различных нейтронных источников могут привести к различию в приводимых значениях поперечных сечений. Например, это может служить причиной отсутствия согласованности между двумя значениями, которые приведены для Am^{242} . Богарт [60] указал на наличие связи между эффективным поперечным сечением поглощения тепловых нейтронов и энергией нейтронов первого резонанса для всех ядер, вплоть до золота.

Когда большие количества других делящихся веществ станут доступными, нужно будет исследовать деление на моноэнергетических нейтронах внутри тепловой области и выше ее.

ДАННЫЕ ПО САМОПРОИЗВОЛЬНОМУ ДЕЛЕНИЮ

Серге [61] дал описание типа аппаратуры, примененной для большей части измерений самопроизвольного деления. В основном эти опыты

Таблица 147

Скорости самопроизвольного деления

Ядро	Число актов деления на грамм в час	Период полураспада, годы	Литература
Ra^{226}	< 2000	$> 10^{14}$	65
Th^{230}	$\leq 1,4$	$\geq 1,5 \cdot 10^{17}$	66
Th^{232}	0,15	$1,4 \cdot 10^{18}$	66
	1,2	$1,7 \cdot 10^{17}$	67
Pa^{231}	≤ 20	$\geq 10^{16}$	66
U^{232}	$\leq 25\,000$	$\geq 8 \cdot 10^{12}$	66
U^{233}	$< 0,7$	$> 3 \cdot 10^{17}$	66
U^{234}	13 ± 6	$2 \cdot 10^{16}$	68
U^{235}	$1,08 \pm 0,6$	$1,8 \cdot 10^{17}$	66
U^{236}	10	$2 \cdot 10^{16}$	69
U^{238}	$24,8 \pm 0,9$	$8,0 \cdot 10^{15}$	66, 70
Np^{237}	≤ 5	$\geq 4 \cdot 10^{18}$	66
Np^{239}	$\leq 40\,000$	$\geq 5 \cdot 10^{12}$	66
Pu^{236}	$(5,8 \pm 2) \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^9$	68
Pu^{238}	$(5,1 \pm 0,8) \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^{10}$	71
	$(4,0 \pm 0,34) \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^{10}$	72
Pu^{239}	36	$5,5 \cdot 10^{15}$	66
Pu^{240}	$1,6 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{11}$	73
Pu^{242}	$2,9 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^{10}$	74
Am^{241}	$\leq 14\,000$	$\geq 1,4 \cdot 10^{13}$	66
Cm^{240}	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^6$	68
Cm^{242}	$3 \cdot 10^{10}$	$6,5 \cdot 10^8$	75
	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$7,2 \cdot 10^8$	76
Cm^{244}	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^7$	68
Cf^{246}	$(9,2 \pm 1,3) \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^3$	77
Cf^{248}	$\sim 3 \cdot 10^3$	$\sim 7 \cdot 10^3$	78

заканчиваются в том, что тонкий слой исследуемого вещества вводят в ионизационную камеру, связанную с линейным усилителем, и считают число импульсов деления. Вообще из-за α -активности образцов требуется прибор с большой разрешающей способностью. В случае образцов с небольшим числом импульсов в минуту требуется экранировка от фоновых и атмосферных нейтронов.

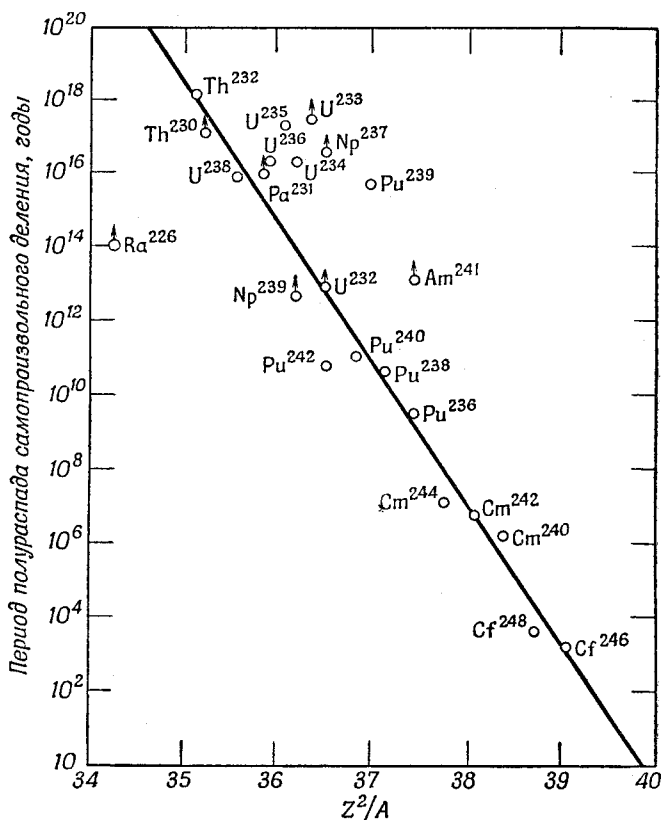


Рис. 143. График скорости самопроизвольного деления как функции Z^2/A .

∘ — нижняя граница периода полураспада.

Данные по самопроизвольному делению для тяжелых ядер сведены в табл. 147, а график скорости самопроизвольного деления как функция $\frac{Z^2}{A}$ приведен на рис. 143 [57, 62]. Можно видеть, что между скоростью самопроизвольного деления и параметром $\frac{Z^2}{A}$ имеется грубая связь. Эти данные также показывают, что в среднем для заданного значения $\frac{Z}{A}$ у ядер четно-четного типа скорость самопроизвольного деления больше, чем у ядер с нечетным числом нуклонов. Экстраполяция кривой рис. 143 в область мгновенного деления (т. е. в область, где период полураспада порядка 10^{-20} сек.) дает для $\frac{Z^2}{A}$ значение 47, что соответствует предсказанному предельному значению $\frac{Z^2}{A}$.

Краиш [63] показал, что связь обнаруживается, если откладывать отношение периодов полураспада самопроизвольного деления и α -распада как функцию $\frac{Z^2}{A}$.

Более поздний анализ данных по периодам полураспада самопроизвольного деления четно-четных ядер показал, что эти данные нельзя объяснить количественно, если предположить, что господствующим параметром, определяющим самопроизвольное деление, является $\frac{Z^2}{A}$ [64].

Например, в соответствии с моделью $\frac{Z^2}{A}$ при постоянном Z период полураспада самопроизвольного деления увеличивается с увеличением A .

Так, при возрастании массового числа на две единицы вблизи A , равного 240, можно ожидать десятикратного увеличения периода полураспада самопроизвольного деления (если воспользоваться наклоном кривой на рис. 143). Это противоречит экспериментальным данным по периодам полураспада самопроизвольного деления изотопов урана с четным значением A . Период полураспада самопроизвольного деления у U^{238} меньше, чем у U^{234} , а не в 100 раз больше, как этого можно было ожидать. Данные для урана [64] показывают, что стабильность в отношении самопроизвольного деления при постоянном Z возрастает с A до некоторого максимума, а затем, при дальнейшем увеличении A , уменьшается.

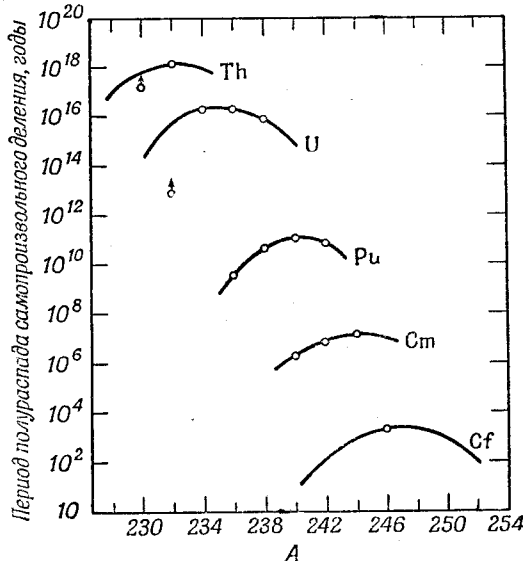


Рис. 144. Кривые скорости самопроизвольного деления как функции A и Z .

δ — нижняя граница периода полураспада.

Недавно в отношении самопроизвольного деления был испытан образец плутония, обогащенный плутонием-242, чтобы проверить, обнаруживается ли также и у изотопов плутония с четным A максимальная стабильность. Эти данные показывают [74], что период полураспада самопроизвольного деления Pu^{242} составляет примерно $7 \cdot 10^{10}$ лет. Таким образом, Pu^{240} по отношению к самопроизвольному делению является наиболее устойчивым изотопом плутония с четным A . На рис. 144 отложены известные периоды полураспада самопроизвольного деления четно-четных ядер, как функция от A . Точки, соответствующие изотопам с четным A для элементов с четным Z , соединены между собой, выявляя максимальную стабильность для каждого элемента. Имеется много вариаций графиков, подобных рис. 144, и величины $\frac{Z}{N}$, $A - 2Z$, N и т. д. оказываются не менее пригодными, чем A , для проявления гипотезы максимальной стабильности.

Эта модель максимальной стабильности по отношению к самопроизвольному делению заставляет предполагать для ядер с большим значением A более короткие периоды полураспада самопроизвольного деления, чем следует ожидать из графиков зависимости от $\frac{Z^2}{A}$. Таким образом,

при заданном Z соотношение между самопроизвольным делением и α -распадом увеличивается для больших значений A . Скорость самопроизвольного деления должна стать сравнимой со скоростью радиоактивного распада для некоторых ядер в области элемента с порядковым номером 100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ghiorso A., Bentley W. C., Paper 22.29 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
2. Peterson S., Ghiorso A., Paper 19.4 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
3. Ames D., Ghiorso A., Paper 19.5 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949.
4. Peterson S., Ghiorso A., частное сообщение, 1946.
5. Studier M. H., Ghiorso A., Hagemann F., частное сообщение, 1946.
6. Ghiorso A., van Winkle Q., частное сообщение, 1946.
7. Osborne C., Coveyou I., Report Mon-P-178, Oct. 9, 1946.
8. Ghiorso A., Studier M. H., Hyde E. K., частное сообщение, 1946.
9. Pontecorvo B., West D., Canadian Report MP-210, Dec. 1, 1945.
10. Hagemann F., Studier M. H., Ghiorso A., Paper 9.4 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, 1952.
11. Elson R., Bentley W. C., Ghiorso A., van Winkle Q., Report CF-3795, May 5, 1947; Phys. Rev., **89**, 320 (1953).
12. Seaborg G. T., Gofman J. W., Stoughton R. W., Paper 19.13 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Phys. Rev., **71**, 378 (1947).
13. Shapiro M. M., Barnes J. R., Report ORNL-51, 1948; Report AECU-2040.
14. United States, United Kingdom, and Canada, Chem. Eng. News, **28**, 4464 (1950).
15. Osborne C., Report Mon-P-160, Sept. 6, 1946.
16. Macklin R. L., Lykins J. H., J. Chem. Phys., **19**, 844 (1951).
17. Hyde E. K., Bentley W. C., Hagemann F., Report ANL-4152, May 20, 1948.
18. Ghiorso A., Osborne D. W., Magnusson L. B., Paper 22.26 of The Transuranium Elements, Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 14B, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949; Report ANL-4047, Oct. 15, 1947.
19. Studier M. H., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Bentley W. C., Report CF-3762, March 25, 1947.
20. Floyd J. J., Schofield H. Z., Halperin J., Borst L. B., Report Mon-P-85, March 31, 1946.
21. Reed G., Jr., Manning W. M., Bentley W. C., Report ANL-4112, March 1, 1948.
22. Osborne D. W., Ghiorso A., частное сообщение, 1946.
23. Hanna G. C., Harvey B. C., Moss N., Tunnicliffe P. R., Phys. Rev., **81**, 893 (1951).
24. USAEC Press Release SP-27, Apr. 7, 1952.
25. Studier M. H., Huizenga J. R., Sullivan J. C., Bentley W. C., Mech J. F., Manning W. M., частное сообщение, март 1951.
26. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Reynolds F. L., частное сообщение, 1950.
27. Ghiorso A., Cunningham B. B., Report ANL-4045, Sept. 29, 1947; Phys. Rev., **82**, 558 (1951).
28. Street K., Jr., Ghiorso A., Thompson S. G., Phys. Rev., **85**, 135 (1952).
29. Hagemann F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 768 (1950).
30. Depocas F., Harvey B. G., Phys. Rev., **85**, 499 (1952).
31. Report AECU-2040; Supplements 1 and 2 to this report.
32. Jaffey A. H., Hyde E. K., Paper 9.3 of Nat. Nucl. En. Ser., Div. IV, vol. 17B, AEC Technical Information Service, Oak Ridge, 1952.
33. Tabin J., Sturm W., Report CP-2301, Nov. 7, 1944.
34. Harvey B. G., Parsons B. I., Phys. Rev., **80**, 1098 (1950).
35. Elson R., Sellers P. A., John E. R., Phys. Rev., **90**, 102 (1953).
36. Katzin L. I., Hagemann F., Paper 9.5 of Nat. Nucl. En. Ser., Oak Ridge, 1952.
37. Pomerance H., Arnette T., Report ORNL-1175, 1951.
38. Studier M. H., Magnusson L. B., Sullivan J. C., Siddall T. H., Huizenga J. R., Report ANL-4667, 1951.
39. Jaffey A. H., Magnusson L. B., Report ANL-4030, Oct. 9, 1947.
40. Bruehlman R. J., Bentley W. C., Hyde E. K., Report ANL-4215, Oct. 18, 1948.

41. Studier M. H., Sullivan J. C., Pyle G. L., Fields P. R., Elson R. E., Bentley W. C., Lerner J. L., Manning W. M., Report ANL-4370, Nov. 23, 1949.
42. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Reynolds F. L., Phys. Rev., **80**, 1108 (1950).
43. Sullivan J. C., Pyle G. L., Studier M. H., Fields P. R., Manning W. M., Phys. Rev., **83**, 1267 (1951).
44. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Reynolds F. L., Phys. Rev., **84**, 165 (1951).
45. Pyle G. L., Fields P. R., Huizenga J. R., Report ANL-4942, 1952.
46. Manning W. M., Asprey L. B., Report CS-3471, March 1946.
47. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Phys. Rev., **81**, 486 (1951).
48. Street K., Jr., Seaborg G. T., Phys. Rev., **79**, 530 (1950).
49. Thompson S. G., Ghiorso A., Reynolds F. L., частное сообщение, Jan. 1951.
50. Bohr N., Wheeler J. A., Phys. Rev., **56**, 426 (1939).
51. Frankel S., Metropolis N., Phys. Rev., **72**, 914 (1947).
52. Huizenga J. R., Magnusson L. B., неопубликованные данные; Glass R. A., Thompson S. G., Seaborg G. T., неопубликованные данные, 1953.
53. Hill D. L., Wheeler J. A., Phys. Rev., **89**, 1102 (1953).
54. Koch H. W., McElhinney J., Gasteiger E. L., Phys. Rev., **77**, 329 (1950).
55. Huizenga J. R., Duffield R. B., Phys. Rev., **83**, 959 (1952).
56. Duffield R. B., Huizenga J. R., Phys. Rev., **89**, 1042 (1953).
57. Seaborg G. T., Phys. Rev., **85**, 157 (1952).
58. Seaborg G. T., Phys. Rev., **88**, 1429 (1952).
59. Huizenga J. R., Duffield R. B., неопубликованные данные, 1952.
60. Bogart D., Nucleonics, **10** [10], 35 (1952).
61. Segrè E., Reports UCRL-1021, Nov. 22, 1950; LADC-975, May 8, 1951; Phys. Rev., **86**, 21 (1952).
62. Whitehouse W. J., Galbraith W., Nature, **169**, 494 (1952).
63. Kramish A., Phys. Rev., **88**, 1201 (1952).
64. Huizenga J. R., Phys. Rev., **94**, 158 (1954).
65. West E., Report BM-731, цитировано по Segrè E., Reports UCRL-1021, Nov. 22, 1950; LADC-975, May 8, 1951.
66. Chamberlain O., Farwell G. W., Jungerman J., Segrè E., Wiegand C. E., цитировано по Segrè E.; Reports UCRL-1021, Nov. 22, 1950; LADC-975, May 8, 1951.
67. Pose H., Z. Physik, **121**, 293 (1943).
68. Ghiorso A., Higgins G. H., Larsh A. E., Seaborg G. T., Thompson S. G., Phys. Rev., **87**, 163 (1952).
69. Jaffey A. H., Hirsch A., Reports ANL-4286, 1949; ANL-4326, 1949.
70. Scharff-Goldhaber G., Klaiber G. S., Phys. Rev., **70**, 229 (1946).
71. Farwell G. W., Segrè E., Spano A., Wiegand C. E., Report LA-490, Apr. 25, 1946.
72. Jaffey A. H., Hirsch A., Report BC-84, Oct. 14, 1947.
73. Chamberlain O., Farwell G. W., Segrè E., Report LAMS-131, Sept. 8, 1944.
74. Studier M. H., Hirsch A., частное сообщение; Ghiorso A., Thompson S. G., частное сообщение, 1953.
75. Ghiorso A., Robinson H. P., Report BC-84, Oct. 14, 1947.
76. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., Phys. Rev., **81**, 466 (1951).
77. Hulet E. K., Thompson S. G., Ghiorso A., Phys. Rev., **89**, 878 (1953).
78. Hulet E. K., Ph. D. thesis, University of California, August 1953; Report UCRL-2283, August 1953.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица значений атомных масс (физическая шкала)

Элемент	Атомная масса	Элемент	Атомная масса
89 Актиний	222,0864	93 Нептуний	231,1097
	223,0881		232,1119
	224,0911		233,1127
	225,0927		234,1152
	226,0959		235,1168
	227,0980		236,1197
	228,1016		237,1213
	229,1035		238,1246
90 Торий	230,1071		239,1269
	223,0898	94 Плутоний	240,1304
	224,0907		241,1324
	225,0933		232,1130
	226,0948		234,1157
	227,0979		235,1180
	228,0993		236,1191
	229,1024		237,1215
91 Протактиний	230,1042		238,1232
	231,1077		239,1261
	232,1098		240,1281
	233,1134		241,1312
	234,1160		242,1337
	226,0977	95 Америций	243,1372
	227,0990		237,1231
	228,1016		238,1255
92 Уран	229,1028		239,1270
	230,1056		240,1298
	231,1074		241,1312
	232,1105		242,1344
	233,1121		243,1366
	234,1155		244,1399
	235,1181	96 Кюрий	238,1267
	227,1013		239,1289
	228,1019		240,1298
	229,1042		241,1321
	230,1051		242,1337
	231,1077		243,1366
	232,1090		244,1383
	233,1115		245,1412
	234,1133	97 Берклий	243,1382
	235,1166		244,1408
	236,1186		245,1420
	237,1218		246,1449
	238,1245	98 Калифорний	244,1415
	239,1283		246,1449
	240,1308		248,1490

Таблица значений спинов

Ядро	As ²²⁷	Ra ²²⁶	U ²³⁵	Np ²³⁷	Am ²⁴¹
Значение спина (1)	3/2	3/2	5/2	5/2	5/2

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Актиниды, аналогия с лантанидами 606**
 — галогениды тяжелых элементов, сравнение 596—597
 — кристаллографические данные 602—603
 — магнитная восприимчивость, измерения 603—606
 — методы разделения 599—600
 — номенклатура, возражения 630—635
 — — основания 594—595, 613—617
 — окислительно-восстановительные потенциалы 595—596
 — оптические свойства соединений 643
 — положение в периодической таблице 610—617
 — радиохимическое разделение 443—444
 — свойства металлов 598—599
 — спектроскопические данные 606—607
 — спектры поглощения в водных растворах 600—602
 — — кристаллов 601—602
 — сравнение с лантанидами, степени окисления 598—600
 — строение, сравнение с лантанидами 607—608
 — устойчивость соединений в твердом состоянии 586—597
 — химическое доказательство единства строения 595—600
 — элементы, история 5—13
 — энергии связи $5f$ - и $6d$ -электронов 609—610
Актиний 594—595
 — выделение из естественных источников 20—21
 — — — радия 21—22
 — — — смеси с другими элементами 22
 — — — ионным обменом 24—27
 — — — осаждением 22—23
 — — — экстракцией растворителями 23—24
 — — — изотопы 17—18 (см. также от As^{222} до As^{230})
 — кристаллическая структура 33
 — массовые числа 688
 — нахождение в природе 20
 — обнаружение 34—35
 — определение количественное 35—36
 — открытие 6
 — приготовление и очистка 20—27
 — происхождение 15—17
 — радиохимические методы отделения 443—450
 — — — групповое выделение с лантанидами 445—447
 — — — — из облученного нейтронами радия 449
 — — — — ториевых циклотронных мишеней 449—450
Актиний, радиохимические методы отделения от лантанидов 447—449
 — — — — экстракция тиофенкарбонилтрифторацетоном 446—447, 451
 — — — соединения 31—33
 — — — рентгенографическое изучение 33
 — — — физиологическое действие 36, 37
 — — — физические свойства 27—28
 — — — химические свойства 28—29
 — — — химия индикаторных количеств 29—31
 As^{222} , образование 18
 — период полураспада 18
 As^{223} , образование 18
 — период полураспада 18
 As^{224} , образование 18
 — период полураспада 18
 As^{225} , образование 18
 — открытие 17
 — период полураспада 18
 As^{226} , образование 17
 — открытие 17
 — период полураспада 17
 As^{227} , выделение тиофенкарбонилтрифторацетоном 449
 — α -излучение 19
 — β -излучение 18
 — γ -излучение 19
 — открытие 19
 — период полураспада 18, 19
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 20, 675
 — — — захвата тепловых нейтронов 676
 As^{228} , образование 17
 — период полураспада 17, 18
 As^{229} , образование 17
 — период полураспада 17, 18
 As^{230} , образование 17
 — период полураспада 17, 18
Альфа-счетчики 495—505
 — газонаполненные электронно-импульсные α -камеры 508—511
 — магнитные 506—508
 — образование импульсов 577—582
 — плато 582—589
 — плоско-параллельная воздушная α -камера 505—506
 — пропорциональные 511—515
 — с малым геометрическим коэффициентом 519—526
 — — — — геометрические формулы 520—522
 — — — — способы применения 522—526
 — — — — устройство 526—529
 — сравнение 530, 535—536
 — спинтлляциянные 515—519
Альфа-частиц измерения 484, 485, 503—505

- Альфа-частиц измерения, факторы, влияющие на 491—492
 — — интенсивность излучения допустимая 491—492
 — — просчеты 491—492
 — — — поправки на 492—493
 — — статистика 493—495
 — — счетчики 495—505
 — — точность счета 493—495
- Альфа-частицы, ионизация от 486—488
 — отклонение в магнитном поле 488
 — пробег 486—488
 — свойства 485
 — факторы, влияющие на измерение (см. альфа-частиц измерения)
- Америций, анализ 429
 — изотопы (см. от Am^{237} до Am^{244})
 — источники получения 417—418
 — массовые числа 688
 — открытие 11, 397, 420
 — получение в больших масштабах 408
 — свойства 11—12
 — спектр испускания 428—429
 — степени окисления 418—420, 428, 598
 — радиохимическая очистка 472—475
 — — — из циклотронных мишеней и об-разцов, облученных нейтронами 479—480
 — — — ионный обмен 475—479
 — — — экстракция ТТА 475
- Америция соединения 420—423
- $\text{Am}(\text{III})$, магнитная восприимчивость 428
 — спектр поглощения 425, 426
 — химия растворов 423—425
- $\text{Am}(\text{V})$, спектр поглощения 426
 — химия растворов 426
- $\text{Am}(\text{VI})$, химия растворов 427—428
- Am^{237} , открытие 408
 — период полураспада 398
 — получение 408
- Am^{238} , открытие 407
 — период полураспада 398, 407
 — получение 407
- Am^{239} , открытие 407
 — период полураспада 398, 407
 — получение 407
- Am^{240} , открытие 406—407
 — период полураспада 398, 406
 — получение 406
 — схема распада 406—407
- Am^{241} , выделение 11, 406, 429
 — открытие 11
 — период полураспада 398, 417
 — получение в больших масштабах 408
 — поперечное сечение деления на тепло-вых нейтронах 675
 — — — захвата тепловых нейтронов 406, 676
 — — — образования Am^{242m} 402
 — скорость образования в облученном плутонии 167
 — — самопроизвольного деления 683—684
 — спин 689
 — схема распада 405
- Am^{242} , открытие 403
 — период полураспада 398, 403
 — получение 403
- Am^{242} , поперечное сечение деления на те-пловых нейтронах 675
 — — — захвата тепловых нейтронов 676
 — — — образования 403
 — схема распада 403
- Am^{242m} , открытие 401
 — период полураспада 398, 401—402
 — поперечное сечение деления на тепло-вых нейтронах 675
 — — — образования 402
 — схема распада 402
- Am^{243} , открытие 400
 — период полураспада 398
 — получение 400
 — поперечное сечение деления на тепло-вых нейтронах 675
 — — — захвата тепловых нейтронов 676
 — энергии частиц 400
- Am^{244} , открытие 397, 400
 — период полураспада 399, 400
- Берклий, изотопы (см. Bk^{243} до Bk^{246})
 — массовые числа 688
 — окислительный потенциал 487
 — открытие 12, 412—413, 434
 — радиохимические свойства 480—481
 — степени окисления 434—435
 — химия индикаторных количеств 435—437
- Bk^{243} , период полураспада 399
 — получение 413
 — схема распада 413
- Bk^{244} , доказательство существования 413
 — период полураспада 399, 413
- Bk^{245} , период полураспада 400, 413
 — получение 413
 — схема распада 413
- Bk^{246} , период полураспада 400
- Валентные состояния актинидов 624—626
 — — — субнормальные 624
 — — от цезия до гафния 625—626
 — — 4f- и 5f-элементов 629—635
- Гидролиза константы 255—259
 — — ионов $\text{Ce}(\text{III})$ 257—262
 — — — $\text{Ce}(\text{IV})$ 257, 260—262, 264
 — — — $\text{Fe}(\text{III})$ 257
 — — — $\text{Hf}(\text{IV})$ 257
 — — — $\text{La}(\text{III})$ 257
 — — — $\text{Np}(\text{III})$ 257
 — — — $\text{Np}(\text{IV})$ 257, 263
 — — — $\text{Pu}(\text{III})$ 257—259
 — — — $\text{Pu}(\text{IV})$ 257, 260—264
 — — — $\text{Pu}(\text{V})$ 270—272
 — — — $\text{Pu}(\text{VI})$ 270—272
 — — — $\text{Th}(\text{IV})$ 257—258, 260, 264
 — — — $\text{U}(\text{III})$ 257
 — — — $\text{U}(\text{IV})$ 257—258, 263—264
 — — — $\text{U}(\text{VI})$ 270—271
 — — — $\text{Zr}(\text{IV})$ 257, 260
 — — — редкоземельных элементов 527
- Измерения деления 484—485
 — — аппаратура для измерения попереч-ного сечения деления 676—677
 — — интенсивность излучения допустя-мая 491—492

Измерения деления, осколки, свойства 485

- — поправки на просчеты 492—493
 - — просчеты 491—492
 - — статистика 493—495
 - — счет делений 562—568
 - — счетчики 495—535
 - — точность счета 493—495
 - — факторы, влияющие на 491—492
- Ионий, ядерные свойства 51

Калифорний, изотопы (см. Cf²⁴⁴, Cf²⁴⁶, Cf²⁴⁸)

- массовые числа 688
- открытие 12, 413, 437—438
- радиохимические свойства 480—481
- степени окисления 440
- химия индикаторных количеств 480—481
- ядерные свойства 438—439

Cf²⁴⁴, открытие 414

— период полураспада 400, 414

Cf²⁴⁶, период полураспада 400, 414

- получение 414
- скорость самопроизвольного деления 683—685

— схема распада 414

Cf²⁴⁸, период полураспада 400, 683—684

Кристаллическая структура соединений 623—626, 641—644

- — — металлического типа 639—641
- — — пентавалентных 635—636
- — — трехвалентных 638—639
- — — четырехвалентных 636—638
- — — шестивалентных 635—636

Кристаллические радиусы, ковалентные 627, 629

— — ионные 626—628

— — металлические 628, 629

Кюри, анализы 433—434

— выделение 9, 429—430

— изотопы (см. от Cm²³⁸ до Cm²⁴⁵)

— источники получения 429—430

— массовые числа 688

— открытие 408

— получение 408—411

— — в больших количествах 412

— спектр испускания 434

— поглощения 432

— радиохимические методы выделения 472—475

— — — из циклотронных мишеней и облученных нейтронами образцов 479—480

— — — ионный обмен 475—479

— — — экстракция ТТА 475

Кюри соединения, магнитная восприимчивость 432—433

— — трифторид 432

— — химия растворов 481—482

Cm(III) 430—432

— спектры поглощения 432

Cm²³⁸, открытие 412

Cm²³⁹, доказательство существования 412

Cm²⁴⁰, открытие 411—412

— период полураспада 499, 412

— скорость самопроизвольного деления 683—685

— схема распада 412

Cm²⁴¹, период полураспада 399, 411

— получение 411

— схема распада 411

Cm²⁴², открытие 410—411, 437, 438

— период полураспада 399, 410—411

— получение 410

— — в больших количествах 412

— поперечное сечение 410—411

— — деления на тепловых нейтронах 411, 675, 681

— — захвата тепловых нейтронов 676, 678

— скорость самопроизвольного деления 683—685

— схема распада 410—411

Cm²⁴³, открытие 409

— период полураспада 399, 409

— получение 409

— поперечное сечение захвата 410

— схема распада 409

Cm²⁴⁴, открытие 408

— период полураспада 399, 408—409

— получение 408—409

— поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 676

Cm²⁴⁵, радиоактивные свойства 399

Лантаниды, аналогия с актинидами 594—595

— валентные состояния 597—599

— ионные радиусы 603

— методы разделения 598—600

— номенклатура 630

— соединения, кристаллоструктурные данные 33

— спектры поглощения 600—602

— электронные конфигурации атомов 607—610.

Магнитная восприимчивость соединений тяжелых элементов 603—606

Межатомные расстояния в металлических соединениях (структура каменной соли) 641

— — (структура XC₂) 637

Мезоторий-1, образование 17

Мезоторий-2, нахождение в природе 17

Нептуний, валентные состояния 378—382

— изотопы 358—360 (см. от Np²³¹ до Np²⁴¹)

— массовые числа 688

— нахождение в природе 371—373

— окислительные потенциалы 373—377

— отделение от плутония 382—383

— открытие 8—9, 375

— получение в больших количествах 371

— радиохимическое выделение 467

— — — сосаждение 467—471

— — — экстракция растворителями 472

— — — ТТА (тиофенкарбонилтрифтор-ацетоном) 471—472

— свойства 10—11, 384, 385

Нептуния соединения 383—394

— — кристаллические структуры 384

Np(III) 378—379

— спектры поглощения 378, 379

Np(IV) 379—380

— оксалатные комплексы 292

- Np(IV), спектры поглощения 378, 379
 — сульфатные комплексы 289
 Np (V) 381
 — спектры поглощения 381
 Np(VI), спектры поглощения 381
 Np²³¹, открытие 370
 — период полураспада 359, 370
 — схема распада 370—371
 Np²³², открытие 370
 — период полураспада 359, 370
 — схема распада 370
 Np²³³, открытие 370
 — период полураспада 359, 370
 — схема распада 370
 Np²³⁴, открытие 368
 — период полураспада 359, 368—369
 — получение 368
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — схема распада 369
 Np²³⁵, открытие 367—368
 — период полураспада 359, 368
 — получение 368
 — схема распада 368
 Np²³⁶, открытие 366
 — период полураспада 359, 366
 — схема распада 367
 Np²³⁷, деление на тепловых нейтронах 366, 679
 — нахождение в природе 371—373
 — открытие 365
 — период полураспада 10, 365
 — получение 365, 371
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675, 679
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — спин 689
 — скорость самопроизвольного деления 683, 684
 — схема распада 365—366
 Np^{237m}, период полураспада 359
 Np²³⁸, период полураспада 359—363
 — получение 363, 365
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — схема распада 364
 Np²³⁹ как индикатор 362
 — открытие 360
 — период полураспада 360, 362
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — скорость самопроизвольного деления 683, 684
 Np²⁴⁰, открытие 360
 — период полураспада 360
 Np²⁴¹, открытие 358
 — период полураспада 360
 — радиоактивные свойства 358, 360
 Окисления-восстановления скорость плутония 206—207
 Окислительно-восстановительные потенциалы актинидов 595
 — — америция 419—420, 595
 — — берклия 437, 595
 — — калифорния 440
 — — юрия 595
 — — нептуния 376
 — — плутония 195
 Окислительно-восстановительные потенциалы протактиния 106
 — — тория 58—59
 — — урана 156, 595
 Окси-ионы 266—269
 — константы гидролиза 271
 Оптические свойства актинидов 647—648
 — — соединений америция 672—673
 — — — америция (III) 648, 656
 — — — нептуния 672—673
 — — — плутония 668
 — — — плутония (III) 648—653
 — — — редкоземельных элементов (III) 648, 655
 — — — тория (IV) 648, 659—663
 — — — урана (IV) 648, 657, 662—665
 — — — уранила 661—673
 — — — церия (IV) 648, 658—664
 Период полураспада (см. отдельные изотопы)
 Плутоний, изотопный состав образуемого в реакторе 179—180
 — изотопы 165—166 (см. Pu²³², Pu²³⁴, Pu²⁴³)
 — ионы и молекулы в растворе 253—254
 — — — — строение 254—255
 — массовые числа 688—689
 — нахождение в природе 181—184
 — облучение нейтронами 179—180
 — окисление и восстановление 203—247
 — окислительно-восстановительные потенциалы в азотной кислоте 198
 — — — — водных растворах 194—196
 — — — — кислых растворах 200
 — — — — нейтральных и щелочных растворах 200—202
 — — — — серной кислоте 200
 — — — — соляной кислоте 196—198
 — — — — хлорной кислоте 198
 — отделение от нептуния 382—383
 — открытие 9—10
 — производство в большом масштабе 177
 — радиохимические методы разделения 446—447
 — — — — соосаждение 447—471
 — — — — экстракция 471—472
 — — — — тиофенкарбонилтрифтор-ацетоном 471
 — растворимость 310—311
 — реакции 310
 — свойства, первые исследования 9, 163—164
 — степени окисления 188—194
 — — — — равновесие 202—206
 Плутония соединения 308—309, 311—354
 Pu(III) 189
 — гидратированные ионы 255
 — — — гидролиз 258—260
 — — — координационное число 250—260
 — комплексные ионы 272—280
 — — — в карбонатных растворах 279—280
 — — — — оксалатных растворах 280
 — — — — перенос током 273
 — — — спектры поглощения 273—280
 — свободная энергия и теплота образования 260

- Pu(III), спектры поглощения в растворах 276—279
 Pu(IV) 189—191
 — в кислых растворах 260—265
 — — — образование ионов 265
 — — — — полимеров 265—266
 — — — — спектры поглощения 266
 — — — — спектры поглощения 261
 — гидратированный ион, координационное число 265
 — комплексы 250
 — — ацетатные 287
 — действие анионов многовалентных на 297
 — — — — одновалентных на 296
 — — карбонатные 292—293
 — — нитратные 282—285
 — — оксалатные 291—292
 — — пероксидные 293—294
 — — сульфатные 289—290
 — — сульфитные 290—291
 — — фосфатные 294—296
 — — фторидные 285—287
 — — хлоридные 281—282
 — — цитратные 296
 — свободная энергия и теплота образования ионов 265
 Pu(V) 191—192
 — комплексы 297—298
 Pu(VI) 192
 — комплексы 298
 — — с анионами многовалентными 301—303
 — — — — одновалентными 299—301
 — координационное число 272
 — плутонил-ионы 267—269
 — — константы гидролиза 271
 — свободная энергия и теплота образования 272—273
 Pu²³², измерение энергии α -частиц 177
 — открытие 177
 — период полураспада 165, 177
 — получение 177
 — схема распада 177
 Pu²³⁴, открытие 176
 — период полураспада 165, 176—177
 — получение 176
 — схема распада 176—177
 Pu²³⁵, открытие 176
 — период полураспада 176
 — получение 177—179
 — схема распада 176
 Pu²³⁶, нахождение в природе 175
 — открытие 175
 — период полураспада 165, 176
 — получение 175
 — — в ядерном реакторе 367
 — скорость самопроизвольного деления 683
 — схема распада 175
 Pu²³⁷, открытие 174
 — период полураспада 165, 175
 — получение 175
 — схема распада 174—175
 Pu²³⁸, измерение деления 174
 — — энергии α -частиц 174
 — нахождение в природе 174
 — открытие 172
 Pu²³⁸, период полураспада 165, 173
 — поперечное сечение деления 174
 — — — — на тепловых нейтронах 675
 — — — захвата тепловых нейтронов 676
 — скорость самопроизвольного деления 683
 — схема распада 173
 Pu²³⁹, испускание электронов 171
 — нахождение в природе 182
 — открытие 169
 — период полураспада 10, 165, 169
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захват тепловых нейтронов 676
 — производство 169
 — — в реакторе 178—179
 — — на циклотроне 177
 — скорость самопроизвольного деления 683
 — схема распада 172
 — характеристика деления 172
 — электромагнитное излучение 171
 Pu²⁴⁰, период полураспада 166, 168
 — получение 168
 — скорость самопроизвольного деления 683
 — энергия α -частиц 168—169
 Pu²⁴¹, открытие 167
 — период полураспада 166, 167
 — получение 167
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — — образования Pu²⁴² 168, 194
 — свойства деления 167
 — схема распада 167
 Pu²⁴², открытие 164
 — период полураспада 166
 — поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 676
 — — образования 166
 — скорость самопроизвольного деления 683
 Pu²⁴³, открытие 164
 — нахождение в природе 164
 — период полураспада 164
 — поперечное сечение образования 164
 — схема распада 164, 166
 Поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 Приготовление проб 568—569, 576—577
 — — возгонкой 573—577
 — — испарением раствора 569—571
 — — осаждением носителя и его распределение 571—572
 — — электроосаждением 572—573
 Протактиний в водных растворах 100—107
 — — — гидролиз 100—102
 — — — низшие степени окисления 106—107
 — — — носители 101
 — — — электролитическое поведение 104—105
 — — неводных растворах 107
 — выделение 7, 89
 — — из естественных источников 90—95
 — — — иония 95

Протактиний, выделение специальными методами 95—96

— изотопы 39—42, 46—49, 89—90 (см. также Ra^{226} до Ra^{235})

— массовые числа 688, 689

— открытие 7, 89

— получение 96—97

— радиохимические методы отделения 455—456, 461—462

— — — — ионный обмен 460—462

— — — — соосаждение 456—457

— — — — экстракция 457—460

— — — — тиофенкарбонилтрифтор-ацетоном 461

— растворимость в кислотах 102—103

— спектры 96

— физические свойства 97

— химические свойства 7, 97

Протактиния соединения 97—100

Ra^{226} , получение 49

— радиоактивные свойства 47

Ra^{227} , получение 49

— радиоактивные свойства 47

Ra^{228} , получение 49

— радиоактивные свойства 47

Ra^{229} , получение 48

— радиоактивные свойства 48—49

Ra^{230} , получение 48

— поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675

— радиоактивные свойства 47

Ra^{231} , атомный вес 90

— период полураспада 46, 90—91

— поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675

— — — захвата тепловых нейтронов 676

— радиоактивные свойства 47

— скорость самопроизвольного деления 683

— спин 459

Ra^{232} , получение 48

— поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675

— — — захвата тепловых нейтронов 676

— радиоактивные свойства 47

Ra^{233} , получение 50

— поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675

— — — захвата тепловых нейтронов 676

— радиоактивные свойства 47

Ra^{234} , радиоактивные свойства 46

Ra^{235} , получение 47—48

— радиоактивные свойства 46

Радий (см. Ra)

Ra^{223} , поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675

Ra^{226} , поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675

— — — захвата тепловых нейтронов 676

— скорость самопроизвольного деления 683

Ra^{228} , поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 675

Радиоактивного распада схемы (см. отдельные изотопы)

Радиоактивный, радиоактивные свойства 51

Радиоторий, ядерные свойства 51

Радиохимический анализ по α -излучению 484—485, 535, 536

— — — по делению 484—485

— — — по измерению энергии (см. α -анализ)

— — — по счету деления 562—568

— — — — сравнение с α -счетом 652

— — — приборы для 488—490

— — — применение счетчиков (см. α -счетчики)

— — — факторы, влияющие на (см. α -анализ)

Радиохимического выделения методы (см. отдельные элементы)

Самопроизвольного деления измерения 562—563, 684—685

Свободные энергии и теплоты образования ионов нептуния 377

— — — — — $Pu(III)$ 260

— — — — — $Pu(IV)$ 265

— — — — — $Pu(V)$ 265

— — — — — $Pu(VI)$ 272—273

Связь вандерваальсова 624—625

— ионная 625—629

— ковалентная 624—625, 627, 629, 632

— металлическая 624—625, 627—629

Сечения поперечные (см. поперечные сечения)

Спектры поглощения актинидов 600—601

— — — актиния 27—28

— — — америция оксалата 656

— — — кюрия (III) 432

— — — нептуния (III), (IV), (V), (VI) 378—381

— — — плутония (III), (IV), (V), (VI) 189—193

— — — протактиния растворов 104

— — — сравнение с лантанидами 601—602

— — — трихлорид плутония 650

Тиофенкарбонилтрифторацетон (ТТА), применение в радиохимических методах выделения 446—447

Ториды, название семейства 5f-элементов 631—632

Торий, атомный вес 61

— валентные состояния 58—59

— выделение 58—59

— изотопы 49—52 (см. также от Th^{223} до Th^{235})

— комплексы 54

— константы равновесия 70

— массовые числа 688

— нахождение в природе 57—58

— открытие 7, 57

— получение металла 67—68

— радиохимические методы выделения 450

— — — — ионный обмен 454—455

— — — — осаждение 450—451

— — — — экстракция 452—454

— — — — тиофенкарбонилтрифтор-ацетоном 451—452

— свойства 66

Торий, способность к возгонке 64

— — — ионному обмену 59

— термехимия 64—66

- Тория соединения 68—83
 — — анализ 64
 — — интерметаллические 82—83
 — — — с кремнием 82
 — — — теллуrom 82
 — — кристаллографические константы 62—64
 — — органические 80
 — — с 1,3-дикетонами 79—80
 — — термохимические константы 65
 Th(IV) в растворах 58
 — — фосфатных растворах 296
 — — оксалатные комплексы 291
 — — сульфатные комплексы 298
 Th²²³, получение 52
 — радиоактивные свойства 52
 Th²²⁴, получение 52
 — радиоактивные свойства 52
 Th²²⁵, получение 52
 — радиоактивные свойства 52
 Th²²⁶, получение 52
 — радиоактивные свойства 52
 Th²²⁷, получение 50
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — радиоактивные свойства 50
 Th²²⁸, получение 51
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — радиоактивные свойства 50
 Th²²⁹, получение 52
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — радиоактивные свойства 50
 Th²³⁰, получение 51
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 50
 — скорость спонтанного деления 683
 Th²³¹, получение 50
 — радиоактивные свойства 50
 Th²³², получение 49—50
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 50
 — скорость самопроизвольного деления 683
 Th²³³, получение 52
 — поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 50
 Th²³⁴, получение 49
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 50
 Th²³⁵, радиоактивные свойства 50
 Транскальфорниевые элементы, предсказание, свойства 613—614
 Трансплутониевые элементы 417
 — — получение 397 (см. также отдельные элементы)
 — — ядерные свойства 398—400
 — — ядра, радиоактивные свойства 398—400
 ТТА (см. тиофенкарбонилтрифторацетон)
 Тяжелые элементы, семейство актинидов, периодическая таблица 611
 Тяжелые элементы, галоидные соединения 596—597
 — — растворение 444—445
 Уран в растворе 137—138
 — изотопы 41—46, 112 (см. также от U²⁴⁰ до U²⁴⁹)
 — массовые числа 689
 — нахождение в природе 8, 112—114
 — облучение нейтронами, образующиеся частицы 180
 — окислительно-восстановительные потенциалы 156—157
 — открытие 7—8, 112
 — получение 115
 — радиохимические методы выделения 462
 — — — — осаждение 465—466
 — — — — экстракция растворителями 462—465
 — — — — соединений 466
 — — — — этиловым эфиром 462—465
 — физические свойства 115—117
 Урана соединения 118—137
 — — физические свойства 148—155
 U (III) 138
 — термодинамические данные 146
 U (IV) 138—139
 — оксалатные комплексы 290
 — сульфатные комплексы 290
 U (V) 139—147
 U (VI) 140
 U²²⁷, получение 46
 — радиоактивные свойства 42
 U²²⁸, получение 45—46
 — радиоактивные свойства 42
 U²²⁹, получение 45
 — радиоактивные свойства 42
 U²³⁰, получение 45
 — радиоактивные свойства 42
 U²³¹, получение 45
 — радиоактивные свойства 42
 U²³², период полураспада 175
 — получение 45
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 42
 — скорость самопроизвольного деления 683
 U²³³, получение 44
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — радиоактивные свойства 42
 — скорость самопроизвольного деления 683
 U²³⁴, получение 43
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 42
 — скорость самопроизвольного деления 683
 U²³⁵, получение 43
 — поперечное сечение деления на тепловых нейтронах 675
 — — захвата тепловых нейтронов 676
 — радиоактивные свойства 42, 112

U²³⁵, скорость самопроизвольного деления
683

— спин 689

U²³⁶, получение 44

— радиоактивные свойства 42

— скорость самопроизвольного деления
683

U²³⁷, получение 44

— радиоактивные свойства 42

U²³⁸, получение 41—42

— поперечное сечение деления на тепло-
вых нейтронах 675

— — — захвата тепловых нейтронов 676

— радиоактивные свойства 42

— скорость самопроизвольного деления
683

U²³⁹, получение 44

— поперечное сечение захвата тепловых
нейтронов 676

— радиоактивные свойства 42

U²⁴⁰, получение 44

— радиоактивные свойства 42

UX₁ 46—47, 49

UX₂ 46, 49

UY 46, 50—51

UZ 46

Церий (IV), комплексы сульфатные 289—
290

— соединения, оптические свойства 648,
658, 661, 662, 664

Элементы 5f 614—617, 628, 635

— — кристаллическая структура 641—644

— — сжатие 632

— — сравнение с 4f-элементами 631—635

— 4f, сравнение с 5f-элементами 631—635

— — — с другими элементами 630

— — химическое поведение 8—9, 630—
632

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение	5
<i>Литература</i>	13
Глава 2. Химия актиния	15
Введение	15
Изотопы актиния	17
Ядерные свойства Ac^{227}	18
Нахождение актиния в природе	20
Получение и очистка актиния	20
Отделение актиния от других элементов	22
Физические свойства актиния	27
Химические соединения актиния и их свойства	28
Обнаружение и количественное определение актиния	34
Физиологическое действие актиния	36
<i>Литература</i>	37
Глава 3. Ядерные свойства изотопов урана, протактиния и тория	39
Введение	39
Изотопы урана	41
Изотопы протактиния	46
Изотопы тория	49
<i>Литература</i>	52
Глава 4. Химия тория	57
Нахождение тория в природе	57
Общая химическая характеристика тория	58
Металлический торий	66
Соединения тория	68
<i>Литература</i>	83
Глава 5. Химия протактиния	89
Введение	89
Изотопы протактиния и его атомный вес	89
Выделение протактиния из природных источников	90
Получение протактиния из иония облучением нейтронами	95
Специальные методы разделения	95
Свойства элемента	96
Соединения протактиния	97
Ионы протактиния в водных растворах	100
Протактиний в неводных растворителях	107
Протактиний в актинидном ряду	107
<i>Литература</i>	109

Глава 6. Химия урана	111
Введение	111
Изотопы урана	112
Нахождение урана в природе	112
Металлический уран	115
Соединения урана	118
Ионы урана в растворе	137
<i>Литература</i>	157
Глава 7. Ядерные свойства изотопов плутония	163
Введение	163
Изотопы плутония	164
Производство плутония в большом масштабе	177
Нейтронные реакции в уране и плутонии	179
Плутоний в природе	181
<i>Литература</i>	184
Глава 8. Степени окисления, потенциалы, равновесия и окислительно-восстановительные реакции плутония	188
Введение	188
Степени окисления	188
Потенциалы и равновесия	194
Скорости окисления и восстановления	206
<i>Литература</i>	248
Глава 9. Ионы и молекулы, содержащие плутоний, в растворе	253
Основные факторы, влияющие на образование ионов и молекул в растворах	253
Гидратированные ионы плутония степеней окисления 3+, 4+, 5+ и 6+	255
Комплексные ионы плутония (III)	273
Комплексные ионы плутония (IV)	280
Комплексные ионы плутония (V)	297
Комплексные ионы плутония (VI)	298
<i>Литература</i>	303
Глава 10. Получение и свойства соединений плутония	308
Введение	308
Элементарный плутоний	309
Плутоний и водород	310
Плутоний и фтор	311
Плутоний и хлор	317
Плутоний и бром	321
Плутоний и иод	324
Плутоний и кислород	325
Плутоний и сера	335
Плутоний и азот	340
Плутоний и фосфор	342
Плутоний и мышьяк	344
Плутоний и углерод	345
Плутоний и кремний	352
Плутоний и железо	352
Плутоний и хром	353
Плутоний и молибден	354
<i>Литература</i>	354

Глава 11. Ядерные свойства изотопов нептуния	358
Введение	358
Изотопы нептуния	358
Получение нептуния в больших масштабах	371
Нептуний в природе	371
<i>Литература</i>	373
Глава 12. Химия нептуния	375
Введение	375
А. Химия нептуния в водных растворах	375
Окислительные потенциалы	375
Теплоты и свободные энергии образования нептуниевых ионов	377
Трехвалентный нептуний	378
Четырехвалентный нептуний	379
Пятивалентный нептуний	381
Шестивалентный нептуний	382
Разделение нептуния и плутония	382
Б. Получение и свойства соединений нептуния	383
Введение	383
Металлический нептуний	385
Нептуний и водород	385
Нептуний и фтор	385
Нептуний и хлор	387
Нептуний и бром	389
Нептуний и иод	389
Нептуний и кислород	390
Нептуний и сера	392
Нептуний и азот	392
Нептуний и фосфор	393
Нептуний и углерод	393
Нептуний и кремний	394
<i>Литература</i>	394
Глава 13. Ядерные свойства изотопов трансплутониевых элементов	397
Введение	397
Америций	397
Кюрий	408
Берклий	412
Калифорний	413
<i>Литература</i>	414
Глава 14. Химия трансплутониевых элементов	417
Введение	417
Америций	417
Кюрий	429
Берклий	434
Калифорний	437
<i>Литература</i>	441
Глава 15. Радиохимическое разделение актинидных элементов	443
Введение	443
Растворение мишеней из тяжелых элементов	444
Радиохимическая очистка актиния	445
Радиохимическая очистка тория	450
Радиохимическая очистка протактиния	455
Радиохимическая очистка урана	462
Радиохимическая очистка нептуния и плутония	467

Радиохимическая очистка америция и кюрия	472
Радиохимические свойства берклия и калифорния	480
<i>Литература</i>	481
Глава 16. Альфа-измерения и измерения деления при радиохимическом анализе	484
Введение	484
Общие свойства α -частиц и осколков деления	485
Виды приборов	488
Аппаратурные факторы, влияющие на измерения при анализе по α -лучам и осколкам деления	491
Определение общей α -активности	503
Измерение энергий α -частиц	535
Анализ делящихся изотопов по счету делений	562
Подготовка проб	568
Приложение	577
<i>Литература</i>	589
Глава 17. Свойства актинидов и их положение в периодической системе	594
Введение	594
Химические доказательства	595
Спектры поглощения в водных растворах и кристаллах	600
Кристаллографические данные	602
Магнитная восприимчивость	603
Спектроскопические данные	606
Сопоставления и выводы	607
Положение в периодической системе и номенклатура	610
Предсказание свойств транскалифорниевых элементов	613
Дополнение	614
<i>Литература</i>	617
Глава 18. Кристаллохимия 5f-элементов	623
Введение	623
Валентные состояния	624
Кристаллические радиусы	626
5f-элементы и 5f-сжатие	629
Кристаллохимия шестивалентных и пятивалентных соединений	635
Кристаллохимия четырехвалентных соединений	636
Кристаллохимия трехвалентных соединений	638
Кристаллохимия соединений металлического типа	639
Данные о структурах кристаллов	641
<i>Литература</i>	644
Глава 19. Оптические свойства некоторых соединений урана, плутония и родственных им элементов	647
Введение	647
Методика измерений	647
Обсуждение результатов	648
Описание соединений	649
<i>Литература</i>	674
Глава 20. Свойства тяжелых ядер в отношении деления на медленных нейтронах и самопроизвольного деления	675
Аппаратура для измерения поперечников деления	676
Эффективное поперечное сечение на тепловых нейтронах	677
Данные по самопроизвольному делению	683
<i>Литература</i>	686
Приложение	688
Предметный указатель	690

А К Т И Н И Д Ы

Редактор *В. В. АРНОЛЬДОВ*

Технический редактор *В. И. Шаповалов*

Сдано в производство 6/IV 1955 г.

Подписано к печати 10/IX 1955 г.

Т-06654. Бумага $70 \times 108 \frac{1}{16} = 22,0$ бум. л.
60,3 печ. л.

Уч.-изд. л. 61,7. Изд. № 3/2445.

Цена 45 р. 20 к. Зак. № 321.

Издательство иностранной литературы.
Москва, Ново-Алексеевская, 52

Министерство культуры СССР.

Главное управление полиграфической
промышленности.

4-я тип. им. Евг. Соколовой.

Ленинград, Измайловский пр., 29.

О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
17	Таблица к рис. 1 5 св.	1,39 ~ 0,5	1,39, ~ 0,5
78	11 св.	гидратирована	дегидратирована
165	10 сн.	24,360	24360
206	2 св.	с PuO_2	PuO_2^+
233	7 сн.	Pu (IV) и Pu (VI)	Pu (IV) до Pu (VI)
244	3 св.	SO_3^{2-}	SO_3^{2-}
324	2 сн.	JO	JO_3^-
336	22 св.	$[\text{Pu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7 (?) \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7 (?) \text{H}_2\text{O}]$
336	24 св.	SO_4^-	SO_4^{2-}
337	16 сн.	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
338	20 сн.	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
339	33 сн.	$\text{Pb}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$	$\text{Rb}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$
347	18 св.	$[\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$
385	17 сн.	$\text{NpH}_{3,6-3,8}$	$\text{NpH}_{3,6-3,8}$
390	3 сн.	$\text{Np}_{2,67}^2$	$\text{NpO}_{2,67}$
599	17 св.	а	Pa
650	22 сн.	$(101) \wedge (10\bar{1})$	$(101) \wedge (\bar{1}01)$
652	16 св.	призмы $\{211\}$	призмы $\{2\bar{1}\bar{1}\}$
658	6 сн.	$\{101\}$ и $\{10\bar{1}\}$	$\{101\}$ и $\{\bar{1}01\}$
659	12 сн.	$[101] \wedge [10\bar{1}]$	$[101] \wedge [\bar{1}0\bar{1}]$
659	5 сн.	$\{010\}, \{101\}, \{10\bar{1}\}, \{10\bar{1}\} \{10\bar{1}\}$	$\{010\}, \{101\}, \{\bar{1}01\}, \{\bar{1}0\bar{1}\}, \{10\bar{1}\}$
661	2 сн.	с $\{111\}, \{100\}$ и $\{11\bar{1}\}$	с $\{111\}, \{100\}$ и $\{\bar{1}1\bar{1}\}$
664	19 св.	$\{111\}, \{11\bar{1}\}$ и $\{012\}$	$\{\bar{1}11\}, \{111\}$ и $\{012\}$
665	7 св.	$(Z_v \wedge c \geq Z_r \wedge c)$ и умеренную дисперсию оптических осей	$(Z_v \wedge c > Z_r \wedge c)$ и умеренную дисперсию оптических осей,
665	13 св.	$\text{Pb}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Rb}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
669	2 сн.	$\{001\}, \{101\}$ и $\{10\bar{1}\}$	$\{001\}, \{101\}$ и $\{\bar{1}01\}$
676	18 сн.	144	147