

раст. Возраст вмещающих гранит-порфиров 15—12 млн. лет, а коффиновой минерализации значительно меньше.

Исследование более древних коффинов из Рудных гор (ГДР) заставляет нас полностью присоединиться к выводам работы [8], согласно которой эти коффины интенсивно метамиктизированы. Основной формой нахождения в них кремнезема является стекловатый кварц SiO_2 .

В этих образцах всегда присутствует небольшое количество молекулярной воды, но никогда не обнаруживаются группы $(\text{OH})_4^-$.

Сопоставление этих результатов позволяет сделать вывод, что формула коффиныта $\text{USiO}_4(1-x)(\text{OH})_{4x}$ вряд ли соответствует действительности. Вода, обнаруживаемая в коффинытах, связана с их гидратацией в процессе метамиктизации, как это постоянно наблюдается и в других минералах.

К аналогичным выводам по цирконам и циртолитам пришли авторы работы [9].

Поступило в Редакцию 6/II 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Мелков, А. М. Сергеева. «Записки Всесоюзного минералогического общества». Ч. 91, вып. 2, 125 (1962).
2. Г. А. Тананаева, К. Е. Фролова. «Докл. АН СССР», 166, № 4, 944 (1966).
3. Г. А. Тананаева. «Вопросы прикладной радиогеологии», вып. 2, 263 (1967).
4. Г. А. Сидоренко. Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
5. G. Branche, B. Mognat. C. R. Acad. Sci., 248, № 16, 2358 (1959).
6. L. Stiff, T. Stern, A. Sherwood. Amer. Miner., 41, No. 9—10, 675 (1956).
7. К. Е. Фролова. «Геология рудных месторождений», № 3, 110 (1965).
8. В. Л. Барсуков. «Вопросы прикладной радиогеологии», вып. 2, 150 (1967).
9. М. В. Ахманова, Л. Л. Леонова. «Геохимия», № 5, 401 (1961).

Распределение три-*n*-бутилфосфата в системе декан-ди-2-этилгексилфосфорная кислота — водный раствор триэтаноламмония

В. П. ЛАНИН, В. С. СМЕЛОВ

УДК 66.061.5

Применение ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) для извлечения различных элементов [1—6], а также для разделения близких по свойствам металлов [7—18] требует высокой степени чистоты экстрагента.

Ранее сообщалось [19], что техническая Д2ЭГФК может содержать такие примеси, как моно-2-этилгексилфосфорная кислота (М2ЭГФК), три-2-этилгексилфосфаты (Т2ЭГФ), изо-октанол и ди-2-этилгексилпирифосфат (Д2ЭГПФ).

Отделение М2ЭГФК и Д2ЭГПФ от Д2ЭГФК можно осуществить известным методом [20]. Очистке Д2ЭГФК от Т2ЭГФ и изо-октанола посвящена работа [19].

В настоящей работе рассмотрено поведение среднего алкилфосфата в системе декан — Д2ЭГФК — водный раствор триэтанолamina.

Экспериментальная часть

Характеристики применяемых реактивов и методики проведения опытов и анализов не отличались от описанных ранее [19].

Концентрацию Д2ЭГФК в органической фазе определяли титрованием 0,1 н. NaOH в среде изо-пропанола, а в водном растворе — аналогично после перевода триэтаноламмоний ди-2-этилгексилфосфата действием HNO_3 в органическую фазу. Концентрация ТБФ, который имитировал Т2ЭГФ, определялась косвенно по коэффициенту распределения азотной кислоты в системе органический раствор ТБФ — HNO_3 .

Из данных, представленных в таблице, следует, что увеличение концентрации Д2ЭГФК в водном растворе в виде триэтаноламмоний ди-2-этилгексилфосфата с 0,10 до 0,50 моль/л ведет к снижению степени извлечения ТБФ, определяемой как отношение количества

ТБФ в органической фазе к введенному количеству, при постоянном содержании свободного триэтанолamina (ТЭА). Например, для концентрации ТЭА 0,8 моль/л и ТБФ 0,24 моль/л при содержании в водной фазе 0,10; 0,25 и 0,50 моль/л Д2ЭГФК степень извлечения ТБФ составляет соответственно 92,64 и 52%.

Подобное явление наблюдается при увеличении концентрации ТБФ в исходном органическом растворе.

Зависимость степени выделения ТБФ от свободной концентрации ТЭА в водной фазе

Концентрация, моль/л		Свободная концентрация ТЭА, моль/л				
Д2ЭГФК (водная фаза)	ТБФ (органическая фаза)	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0
<i>n</i> -ДЕКАН						
0,10	0,09	95	95	96	94	95
	0,24	92	92	92	93	92
	0,48	85	85	90	91	91
0,25	0,09	69	70	70	74	74
	0,24	62	64	65	65	70
	0,48	60	64	65	64	65
0,50	0,09	56	58	59	64	71
	0,24	52	52	54	56	60
	0,48	40	45	47	54	58
<i>o</i> -КСИЛОЛ						
0,25	0,24	89	89	95	95	—

Так, для водного раствора с концентрацией ДЭГФК 0,25 моль/л и ТЭА 2,0 моль/л извлечение ТБФ равняется 74,70 и 65% для концентрации его в декане соответственно 0,09; 0,24 и 0,48 моль/л.

Увеличение свободной концентрации ТЭА в водной фазе оказывает положительное влияние на величину степени извлечения ТБФ в органический раствор, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами [19].

Замена алифатического разбавителя (*n*-декан) на ароматический (*o*-ксилол) приводит к заметному увеличению степени извлечения ТБФ (на 30—40%).

Полученные данные о распределении ТБФ в системе декан — ДЭГФК — водный раствор триэаноламина подтверждают предположение о возможности отделения ДЭГФК от сопутствующих органических соединений нейтрального характера с помощью триэаноламина [19].

Поступило в Редакцию 27/VI 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Horner et al. Nucl. Sci. and Engng, 17, 234 (1963).
2. R. Burns, W. Schulz, L. Brooy. Ibid., p. 566.
3. R. Burns et al. Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 60, 1 (1964).
4. C. Cooley, G. Richardson. Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 60, 22 (1964).
5. T. Healy. Патент № 1047232, кл. G6R,

6. C. Coleman. Патент № 3243257, кл. 23—14,5, США, 1967.
7. D. Peppard. J. Inorg. and Nucl. Chem., 5, 141 (1957).
8. F. Kappelmann, B. Weaver. Патент № 3230036, кл. 23—14,5, США, 1967.
9. J. Bosholm, H. Grosse-Ruyken. J. prakt. Chem., 25, 79 (1964).
10. H. Grosse-Ruyken, J. Bosholm. J. prakt. Chem., 26, 83 (1964).
11. H. Grosse-Ruyken, J. Bosholm. J. prakt. Chem., 30, 77 (1965).
12. Е. С. Гуреев и др. Доклад № 347, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964 г.).
13. S. Nair, M. Schmutz. J. Inorg. and Nucl. Chem., 29, 1787 (1967).
14. E. Hylet. Kjeller Rept. No. 56, 10 (1963).
15. I. Kooi, R. Boden, J. Wijkstra. J. Inorg. and Nucl. Chem., 26 2300 (1964).
16. D. Horner, R. Wischow. Патент № 3122414, кл. 23—102, США, 1965.
17. F. Butler. Analyt. Chem., 35, 2069 (1963).
18. W. Schulz, J. Mendel, G. Richardson. Industr. and Engng Chem. Process Design and Develop., 2, 134 (1963).
19. В. С. Смелов, В. П. Ланин. «Атомная энергия», 25, 157 (1968).
20. D. Peppard. J. Inorg. and Nucl. Chem., 4, 334 (1954).

Ge(Li)-детекторы большого объема для γ -спектрометрии

Э. З. РЫДИНА

Появление коаксиальных структур Ge(Li)-детекторов [1] вызвано необходимостью получения детекторов с большими чувствительными объемами для повышения эффективности регистрации γ -излучения высоких энергий. Коаксиальный детектор с одним открытым торцом представляет собой структуру, в которой *n*-слой создается нанесением и диффузией лития со всех поверхностей, кроме одной (открытого торца), и дрейф ведется со всех сторон к центру слитка.

В настоящей работе описано изготовление [2] и испытание детекторов такой структуры с чувствительным объемом порядка 30 см³. Детекторы были изготовлены из бельгийского материала фирмы «Хобокен» с параметрами: удельное сопротивление 18—26 ом·см, плотность дислокаций 1100—2700 см⁻², время жизни неосновных носителей 360—550 мксек, материал выращен по Чохральскому в ориентации (111), легирующие добавки — индий и галлий.

Слитки германия высотой 50—65 мм шлифовались со всех сторон и травились целиком 20 мин в смеси азотной и плавиковой кислот в соотношении 3:1. Литий напылялся со всех сторон, кроме одной, которая была защищена аквадагом. Напыление велось в вакууме 10⁻⁵ мм рт. ст. с четырех спиралей на подогретый до 400°С образец. Диффузия продолжалась около 10 мин. Образец остывал в вакууме до температуры 200°С, а затем вынимался на воздух. Наряду с напылением в вакууме использовался и более простой способ создания *n*-слоя нанесением литиевой пасты (30% лития, 70% минерального масла и 1,7% олеиновой кислоты) с последующей диффузией в печи при 400°С

в атмосфере азота. Глубина диффузии контролировалась электролитическим осаждением меди и составляла 500—800 мк. Полученный *p-n*-переход шлифовался и травился до получения хорошей вольт-амперной характеристики (ток насыщения хорошей вольт-амперной характеристики дрейфа образец помещался во фреон-113 (C₂F₃Cl₃), кипящий при температуре 47,5°С, и напряжение на образце поднимали очень медленно в течение суток, чтобы избежать теплового пробоя. На одном из образцов дрейф продолжался около 22 суток при напряжении, менявшемся в течение дрейфа от 200 до 100 в при токах от 0,1 а в начале дрейфа до 0,365 а в конце. Глубина дрейфа по осажденной меди составляла 8 мм. В другом образце для дрейфа лития на глубину 9 мм потребовалось около двух месяцев и два добавочных подпыления.

Низкотемпературный дрейф проводился во фреоне, охлаждаемом льдом, около 6 ч и затем еще двое суток в холодильнике при температуре —10°С и напряжении 200—250 в (ток несколько миллиампер), после чего образец травился целиком несколько минут, а затем только переход в течение 15—30 мин. Для травления перехода травитель капался прямо на открытый торец детектора полиэтиленовой пипеткой, через несколько минут снимался и заменялся новой порцией травителя. Такая смена производилась 4—6 раз. По окончании травления образец тщательно промывался деионизованной водой и сушился дважды перегнанным ацетоном.

Для окончательного выравнивания градиента концентрации лития детектор помещали в камеру, которая

УДК 539.1.074.55