

повышению пластичности стали, а также к улучшению ее механической обрабатываемости.

4. Введение титана в бористую хромоникелевую сталь в количестве $[2,2 \text{ В} + (1-1,5)1\%$ в сочетании с термообработкой позволяет в 1,5—2 раза уменьшать объем боридной фазы и проводить горячую прокатку стали с содержанием бора до 3,5% с обжатиями за один проход до 40%.

Поступила в Редакцию 1/X 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bungardt, R. Oppenheim. Arch. Eisenhüttenwesen, 32, 95 (1961).
2. L. Prus, E. Byron, J. Thompson. Nucl. Sci. and Engng, 4, 415 (1958).

Оксалатные комплексные соединения Pa(V)

А. В. ДАВЫДОВ, Е. С. ПАЛЬШИН

УДК 546.796

Исследована растворимость гидроокиси Pa (V) в растворах щавелевой кислоты. Зависимость растворимости гидроокиси протактиния от концентрации щавелевой кислоты связана со свойствами образующихся комплексных оксалатов протактиния. Так, например, низкая растворимость гидроокиси в 0,01—0,05 M растворах щавелевой кислоты объясняется, по-видимому, образованием гидроксидоксалатного комплекса протактиния состава 1 : 1.

Изучен состав хорошо растворимого оксалата протактиния, выделенного из раствора путем высаливания ацетоном. Отношение Pa : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в комплексе равно 1 : 2. Показано, что осадки, получающиеся в результате гидролитического осаждения протактиния по методу Кирби из растворов соляной и щавелевой кислот, содержат оксалат- и хлор-ионы.

Изучение комплексообразования Pa (V) в оксалатных растворах представляет значительный интерес, поскольку щавелевая кислота широко используется в препаративной и аналитической химии этого элемента.

В работе [1] установлено, что при растворении гидроокиси Pa (V) в щавелевой кислоте образуется оксалатный комплекс, близкий по свойствам к оксалату тантала. По данным работы [2] при добавлении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к раствору протактиния и циркония в разбавленной соляной кислоте и нагревании смеси протактиний осаждается на ~98%. В работе [3] разработан метод отделения протактиния от ниобия, основанный на осаждении протактиния из 0,25 N раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащего 1,5 NCl, при нагревании. Состав образующихся осадков не исследовался [2, 3].

3. Nishima Tsutomu. J. Iron and Steel Inst. Japan, 49, 329 (1963).
4. Р. В. Гребенников, А. В. Чиркин. «Атомная энергия», 6, 644 (1965).
5. И. С. Лупаков, Ю. С. Кузьмичев. «Физика металлов и металловедение», 18, 153 (1964).
6. J. Lennartz, K. Wetzlar. DEW-Technische Berichte, 3, 127 (1963).
7. Nishima Tsutomu. J. Iron and Steel Inst. Japan, 48, 1496 (1962).
8. Р. В. Гребенников и др. «Атомная энергия», 20, 144 (1966).
9. Г. В. Самсонов и др. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
10. И. С. Лупаков, Н. А. Васильев. «Металловедение и термообработка», № 12, 24 (1965).
11. С. С. Горелик и др. Рентгенографический и электрографический анализ металлов. М., Металлургиздат, 1963.

Недавно Мюксар и др. [4] нашли, что соединение, образующееся при гидролитическом осаждении протактиния из раствора 0,08 M $\text{U}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,5 M HCl, имеет состав $\text{PaO}(\text{OH}) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Оксалатные растворы Pa^{233} (индикаторные количества), согласно работе [5], устойчивы в интервале $\text{pH} = 1 \div 9$. В работе [6] показано, что из оксалатных растворов Pa^{231} осаждается едким натром при $\text{pH} = 4 \div 7$, а гидроокись аммония — при нескольких больших значениях pH. Там же отмечается аналогия свойств оксалатных комплексов протактиния и циркония. Количественная оценка комплексообразования протактиния в оксалатных растворах проведена в работах [7, 8].

Настоящее исследование посвящено изучению растворимости гидроокиси Pa (V) в щавелевой кислоте, выделению оксалатных комплексов в твердом виде и определению их состава.

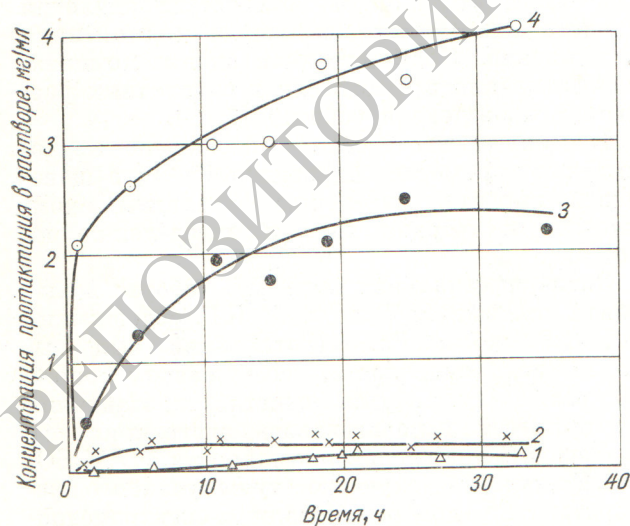
Экспериментальная часть*. В работе использован раствор Pa^{231} в 0,5 M HF, содержащий 0,2—1,0 мг/мл Pa. Протактиний был выделен из концентрата, содержащего около 30 вес.% Pa^{231} . Для очистки протактиния от примесей использовалась экстракция его N-бензоилфенилгидроксиламинном из 7 N H_2SO_4 [9]. Радиохимическую чистоту полученного препарата Pa^{231} контролировали α -спектрометри-

* В экспериментальной части работы принимала участие Г. А. Прибылова.

ческим методом, химическую — проверяли сравнением результатов радиометрического и весового микроопределений протактиния в виде Pa_2O_5 (после осаждения гидроокиси протактиния аммиаком и прокаливания при 1000°C). Содержание примесей составляло менее 5%.

Опыты по определению растворимости свежеосажденной гидроокиси Pa (V) в водных растворах щавелевой кислоты различной концентрации проводили следующим образом. Во фторопластовые пробирки с навинчивающейся крышкой помещали 1—3 мл раствора Pa^{231} в 0,5 М НГ и добавляли при нагревании концентрированный раствор NH_4OH до сильнощелочной реакции. Осадок отфуговывали и промывали три-четыре раза водой. Затем к полученному осадку гидроокиси протактиния добавляли 0,3—1,0 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ исследуемой концентрации, пробирку помещали в термостатированную при 25°C камеру и механически встряхивали. Через определенные промежутки времени раствор с осадком центрифугировали, отбирали по 0,010—0,050 мл раствора, наносили на платиновые мишени, выпаривали и прокаливали. В случае необходимости раствор, наносимый на мишень, предварительно разбавляли. Измерения α -активности препаратов Pa^{231} проводили на сцинтилляционном α -счетчике с кристаллом ZnS .

Данные, характеризующие растворение гидроокиси протактиния в щавелевой кислоте в зависимости от ее концентрации и времени, приведены на рис. 1. С увеличением концен-



Р и с. 1. Растворимость гидроокиси протактиния в растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 25°C и следующих значениях концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, М: 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,5.

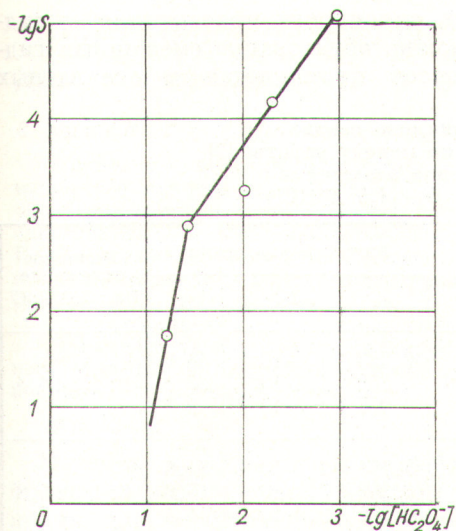
трации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворимость гидроокиси протактиния возрастает вследствие комплексобразования протактиния. При 25°C гидроокись протактиния растворяется медленно (кажущееся равновесие устанавливается за 20—30 ч), что обусловлено, вероятно, малой скоростью разрушения полимеров протактиния. Поскольку в 0,5 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворимость гидроокиси протактиния значительна и превышает взятые количества Pa^{231} , предел растворимости гидроокиси при указанной концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно указать лишь ориентировочно: максимальная концентрация Pa^{231} в 0,5 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ больше или примерно равна 4 мг/мл ($1,7 \cdot 10^{-2}$ М). Это значение представляется вероятным и вряд ли будет намного больше, так как протактиний удерживается в растворе только при значительном избытке комплексобразующего агента. В 0,5 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ отношение $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]: [\text{Pa}] \approx 30$.

Ниже приведены значения растворимости гидроокиси протактиния в разбавленных растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$:

Концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, М	Концентрация Pa^{231} в растворе, мг/мл
0	0,00042
0,001	0,003
0,005	0,015
0,01	0,15

Растворимость гидроокиси протактиния в 0,001—0,01 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ незначительна, хотя в растворе соотношение $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]: [\text{Pa}] \approx 50 \div 100$. Причину плохой растворимости гидроокиси протактиния в разбавленных растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ следует, по-видимому, искать в свойствах образующихся комплексных оксалатов протактиния. Наши данные были использованы для определения состава образующихся комплексов, хотя мы не имеем пока возможности получить полное доказательство достижения равновесия (например, путем подхода к нему с двух сторон). Константа нестойкости не рассчитывалась, поскольку опыты проводились при непостоянной ионной силе.

На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость растворимости от концентрации ионов HC_2O_4^- для протактиния. Концентрацию ионов HC_2O_4^- рассчитывали, исходя из константы диссоциации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, равной 0,108 [10]. Наклон кривой для концентраций 0,001—0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ составляет $\sim 1,3$, для концентраций 0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ он равен $\sim 4,5$. Таким образом, в разбавленных растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ образуются в основном комплексы состава 1 : 1. Наиболее

Р и с. 2. Зависимость $\lg S$ от $\lg [HC_2O_4^-]$.

простая форма таких комплексов имеет вид $PaC_2O_4(OH)_3$ или $Pa(C_2O_4)(OH)_4$. Наряду с этим возможно образование димеров и т. д.

Низкая растворимость гидроокиси протактиния в $0,001-0,05 M H_2C_2O_4$ обусловлена, по-видимому, образованием гидроксикомплексов протактиния, которые обладают, очевидно, меньшей растворимостью, чем оксалатные комплексы с большим числом координированных ионов $C_2O_4^{2-}$.

Из сказанного следует, что растворение гидроокиси протактиния в растворах $H_2C_2O_4$, а также другие химические операции, в которых используется комплексообразование протактиния с щавелевой кислотой, целесообразно проводить при концентрации $H_2C_2O_4$ меньше $0,05 M$. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными других авторов.

В литературе нет доказательства, что существуют трудно растворимые оксалаты. Нами были проведены исследования по выделению хорошо растворимого оксалата протактиния и определению его состава.

Оксалат протактиния выделяли по аналогии с описанными методами осаждения растворимого оксалата циркония метанолом [41]. Предварительные опыты по осаждению растворимого оксалата циркония показали, что наилучшим высаливающим действием обладает $80-90\%$ -ный раствор ацетона в воде. Осаждения щавелевой кислоты из водно-ацетонового раствора, содержащего $0,05 M H_2C_2O_4$ и 90% ацетона, не происходит.

Для выделения оксалата протактиния свежесозажденную гидроокись протактиния (до $2 mg Pa^{231}$) промывали водой, добавляли к ней $1-1,5 ml 0,5 M$ раствора $H_2C_2O_4$ и оставляли на ночь. Затем раствор отфуговывали от небольшого нерастворившегося остатка. К $0,5-1,0 ml$ полученного раствора добавляли необходимое количество ацетона. При этом раствор мутнел, а через несколько часов осадок коагулировал и осаждался на дно пробирки (выделение осадка можно ускорить охлаждением пробирки твердой углекислотой). Остаточная концентрация протактиния в водно-ацетоновом растворе составила $10^{-6}-10^{-5}$ моль/л. Осадок оксалата отделяли центрифугированием и промывали ацетоном.

Анализ выделенного соединения на содержание протактиния и оксалат-ионов проводили следующим образом. Анализируемый оксалат протактиния в виде пульпы в ацетоне при помощи капилляра переносили в центрифужную пробирку. Ацетон отделяли от осадка центрифугированием, осадок сушили до постоянного веса в течение $20 ч$ в боксе при $20^\circ C$, после чего взвешивали пробирку с осадком на полумикровесах. К навеске оксалата протактиния добавляли 10% -ный раствор $NaOH$ и нагревали в течение $1-2 ч$ на водяной бане при помешивании. Затем раствор отделяли, осадок промывали водой. Промывные воды присоединяли к основному раствору, добавляли $5N H_2SO_4$ до $pH=7$ и затем еще несколько капель кислоты (конечная концентрация H_2SO_4 в растворе $\sim 1 M$) и титровали $H_2C_2O_4$ $0,00426 M$ раствором $KMnO_4$ обычным способом. В результаты титрований вводили поправку на холостой опыт. Осадок гидроокиси протактиния нагревали в течение $1 ч$ с концентрированной H_2SO_4 , затем полученный раствор (содержащий также твердую фазу сульфата протактиния) разбавляли до $5-10 ml 1 N$ раствором H_2SO_4 ; при этом сульфаты протактиния растворялись. Определение Pa^{231} в растворе проводили радиометрическим методом.

Результаты анализов представлены в табл. 4. На основании полученных данных можно считать, что выделенный комплекс имеет состав $Pa : C_2O_4^{2-} = 1 : 2$. Содержание протактиния и $C_2O_4^{2-}$ -ионов в соединении близко к расчетному, если принять, что формула выделенного соединения $Pa(OH)(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($43,4\% Pa$; $33,1\% C_2O_4^{2-}$).

Вода во внутренней сфере комплекса и гидратационная вода не определялись, так как определение воды в комплексах сильно гидро-

Результаты анализа оксалатного комплекса Pa(V)

Таблица 1

На-веска, мг	Состав	Единицы измерения			Молярное отношение Pa : C ₂ O ₄ ²⁻ **
		мг	мг/моль	% *	
2,04	Pa C ₂ O ₄ ²⁻	0,882	3,82·10 ⁻³	43,2	1 : 1,9
		0,642	7,3·10 ⁻³	31,5	
2,92	Pa C ₂ O ₄ ²⁻	1,57	6,8·10 ⁻³	53,8	1 : 1,5
		0,92	1,04·10 ⁻²	31,5	
1,91	Pa C ₂ O ₄ ²⁻	0,707	3,06·10 ⁻³	37,0	1 : 2,1
		0,576	6,55·10 ⁻³	30,2	

* Среднее значение: 44,6% Pa и 31,0% C₂O₄²⁻.
 ** Среднее значение: Pa : C₂O₄²⁻ = 1 : 1,8.

лизующихся элементов — довольно сложная задача. Растворимость оксалата протактиния состава 1 : 2 в воде имеет величину около 1,4·10⁻³ моль/л, что близко к значению растворимости гидрокси протактиния в 0,05 M H₂C₂O₄, где, согласно рис. 2, возможно уже существование комплекса состава 1 : 2. Это подтверждает высказанное выше предположение о том, что растворимость оксалатных комплексов протактиния различна и возрастает с увеличением числа присоединенных к протактинию оксалат-ионов. В связи с этим был изучен состав осадков протактиния, выделенных из смешанного раствора 0,25 N H₂C₂O₄ и 1,5 M HCl по методике работы [3]. Осадки предварительно промывали водой и ацетоном до отрицательной реакции на ионы Cl⁻. Определение протактиния и ионов C₂O₄²⁻ проводили по описанной выше методике. Хлор анализировали после определения содержания C₂O₄²⁻ и нейтрализации раствора титрованием 0,009523 M раствором AgNO₃ в присутствии K₂CrO₄. Результаты анализов, приведенные в табл. 2, показывают, что выделенные осадки содержат ионы C₂O₄²⁻ и Cl⁻ в молярном отношении Pa : C₂O₄²⁻ : Cl⁻ = 1 : 1,3 : 1,4 (0,8).

Вследствие склонности протактиния к гидролизу возможно образование смешанных гидроксидных комплексов протактиния в оксалатных

Результаты анализа осадка, выделенного по методу работы [3] (гидролитическое осаждение из 0,25 N H₂C₂O₄ + 1,5 N HCl)

Таблица 2

На-веска, мг	Состав	Единицы измерения			Молярное отношение Pa : C ₂ O ₄ ²⁻ : Cl
		мг	мг-моль	%	
0,693	Pa C ₂ O ₄ ²⁻ Cl	0,323	1,4·10 ⁻³	46,6	1 : 1,3 : 1,4
		0,158	1,8·10 ⁻³	22,8	
		0,067	1,9·10 ⁻³	9,7	
1,60	Pa C ₂ O ₄ ²⁻ Cl	0,554	2,4·10 ⁻³	34,6	1 : 1,3 : 0,8
		0,282	3,2·10 ⁻³	17,6	
		0,071	2,0·10 ⁻³	4,4	

растворах. В зависимости от условий (концентрации ионов C₂O₄²⁻ и H⁺, температуры) протактиний или удерживается в растворе, или осаждается в виде гидроксидоксалатного комплекса.

Поступила в Редакцию 1/VIII 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

- G. Grane, K. Kading. Z. angew. Chem., 47, 652 (1934).
- A. Grosse. Ber., 61, 233 (1928).
- H. Kirby. Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique, No. 154. Physico-Chemie du protactinium. Orsay, Institut du Radium (2—8 Juillet, 1965).
- R. Muxart, R. Guillaumont, J. Kernois. Compt. rend., 262, 888 (1960).
- A. Maddock, L. Miles. J. Chem. Soc., 248 (1949).
- M. Haissinsky. et al. Analyt. chim. acta, 4, 328 (1950).
- А. В. Давыдов, И. Н. Маров, П. Н. Палей. «Ж. неорг. хим.», XI, 1316 (1966).
- И. Гэлэцеану, А. В. Лапицкий. «Докл. АН СССР», 147, 372 (1962).
- Б. Ф. Мясоедов, Е. С. Пальшин, П. И. Палей. «Ж. аналит. хим.» 19, 105 (1964).
- А. И. Москвин, А. Д. Гельман. «Ж. неорг. хим.», 3, 962 (1958).
- H. Goble. J. Amer. Chem. Soc., 53, 1276 (1931).