

Профессор
И.Н.Бекман

ТОРИЙ

Курс лекций

Лекция 3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОРИЯ

1 ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ

Качественно и полуколичественно торий можно определять методами оптического и рентгеноспектрального анализа. Чувствительность рентгеноспектрального определения тория достигает 0,1%. Радиохимическое определение тория в случае его равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона (^{220}Rn). Используется также радиометрический метод определения тория по α -излучению продуктов распада.

1.1 Качественные реакции иона тория

В водном растворе иону тория присуща лишь одна степень валентности (+4); поэтому ему не свойственны реакции, связанные с ее изменением. В связи с тем, что ион тория бесцветен, известно относительно небольшое число характерных цветных реакций на него. Из растворов нитрата, хлорида, сульфата, перхлората, ацетата, бромида или иодида торий осаждается в виде гидроксид как при прямом действии гидроксильных ионов, так и при образовании их непосредственно в исследуемом растворе - при гидролизе тиосульфата, азидов, нитритов и т. д.

Щавелевая кислота осаждает кристаллический нормальный оксалат тория из слабокислых растворов. При действии оксалата аммония также образуется оксалат тория, но осадок растворяется в избытке реагента. При действии плавиковой кислоты или фторидов щелочных металлов на торий осаждается фторид тория. Сульфатами щелочных металлов торий осаждается в виде двойных сульфатов, перекисью водорода - в виде пероксида, растворимыми иодатами - в виде иодатов, ферроцианидами - в виде ферроцианида. Торий осаждается в виде ортофосфата, пирофосфата или гипофосфата при действии соответствующих солей щелочных металлов.

С карбонатами щелочных металлов или аммония образуется основной карбонат тория, растворимый в избытке углекислого аммония. Большинство органических кислот осаждает торий.

Известен ряд качественных цветных реакций на ион тория (Табл. 1). Однако эти реакции не всегда специфичны, так как РЗЭ и цирконий реагируют аналогично.

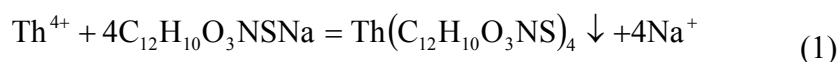
Табл. 1. Реагенты на ион тория.

Реагент	Окраска
2-(о-Арсонофенилазо)-п-крезол	Коричневато-жёлтая
1-(о-Арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота	Красновато-розовая
3(о-Арсонофенилазо)-4,5-диокси-2,7-нафталинсульфокислота	Синевато-фиолетовая
Пирогалловый альдегид (2, 3, 4 - триоксибензальдегид)	Жёлтая
Галловая кислота или пирогаллол	Оранжево-красная
Тинктур кошенили	Синяя
Хинализарин	Синяя
Алюминон (ауриртрикарбоновая кислота)	Яркокрасный лак
Ализарин	Фиолетовая
Ализаринсульфонат натрия	Красная

*Раствор соли тория наносят на бумагу, пропитанную ализарином; действие паров аммиака вызывает образование фиолетового окрашивания.

Окрашенные соединения торий образует с тио-дифенилкарбазидом, β -семикарбазоном изатина, мурексидом и некоторыми алкалоидами.

В аналитической практике для качественного обнаружения тория предпочтение отдается методам с образованием окрашенных соединений. Так, ион тория с органическим реагентом – натриевой солью-дифениламин-4-сульфокислоты – образует красно-фиолетовый осадок:



При определении тория с использованием дифениламин-4-сульфокислоты натриевой соли мешающими примесями являются скандий, титан, цирконий, молибден и др., а также соли железа, образующие с реактивом коричневую окраску. Для отделения тория от указанных элементов применяются в основном две реакции – осаждение в кислых средах фторида или оксалата тория. Осаждение тория в виде фторида дает более надежные результаты при отделении его от больших количеств железа, алюминия, циркония и урана. Наиболее полно фторид тория осаждается при введении фтористого аммония, особенно в присутствии минеральных кислот.

В качестве иллюстрации приведём одну из методик.

Навеску руды в количестве (20–40) мг помещают в тигель, добавляют 6 капель концентрированной серной кислоты, нагревают до удаления последней, снова добавляют и снова нагревают. Нагревание ведется до тех пор, пока проба руды в тигле не останется в виде густой массы, смоченной серной кислотой. Тигель охлаждают, массу выщелачивают водой, взятой в количестве (20–30) капель (1–1,5 мл) и переносят с осадком в фарфоровую чашечку. Туда же добавляют одну каплю концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и охлаждают. Охлажденный раствор с осадком отфильтровывают в центрифуге. Осадок промывают 10 каплями воды и снова отфильтровывают на центрифуге. Фильтраты объединяют, добавляют несколько крупинок фторида аммония и тщательно перемешивают. Образующийся осадок фторида тория отделяют от маточника на центрифуге, промывают (10 – 20) каплями воды, вновь фильтруют на центрифуге. Маточник сливают, осадок обрабатывают 40%-ной щелочью, и при перемешивании стеклянной палочкой переносят в фарфоровую чашечку. Чашечку помещают на электроплитку и нагревают (2 – 3) минуты. Затем осадок фильтруют на центрифуге, фильтрат сливают, осадок промывают (10 – 20) каплями воды и отфильтровывают на центрифуге. После удаления фильтрата осадок переносят в фарфоровую чашечку и обрабатывают тремя каплями соляной кислоты и выпаривают досуха. После охлаждения осадок в чашечке смачивают тремя каплями воды, одной каплей насыщенного раствора уксусной кислоты, к раствору добавляют две капли раствора натриевой соли ализаринсульфокислоты. Появление осадка фиолетово-красной окраски указывает на присутствие тория.

1.2 Методы определения тория

Определение тория, само по себе не представляющее значительных трудностей, становится длительным и сложным в присутствии сопутствующих элементов. Большинство предложенных методов связано с предварительным отделением примесей, и лишь немногие из них могут применяться непосредственно.

При анализе ториевых руд, монацит сплавляют с перекисью натрия и плав растворяют в воде. Торий и лантан осаждают в виде оксалатов. Затем оксалаты переводят в нитраты нагреванием с азотной кислотой.

В зависимости от поставленной задачи при определении тория используют весовые, объемные, колориметрические и другие методы. Чаще всего рекомендуют весовые методы, особенно если нужна большая точность и число анализируемых образцов невелико. Стандартным методом служит, при условии предварительного отделения соосаждающихся элементов, осаждение тория аммиаком или щавелевой кислотой с последующим прокаливанием до оксида. Осаждение тория в виде фторида не рассматривают как метод его определения, а используют для отделения от Zr, Ni, Nb, Ta и W.

Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sr и лантанидов, производится в виде оксалата. Широко распространено осаждение тория иодатом калия; при этом, однако, соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также 4-валентные Ce и U. При предварительном введении перекиси водорода Ce восстанавливается до трёхвалентного, а уран окисляется до шестивалентного, что предотвращает их осаждение. Для отделения тория также применяется ряд органических реагентов – себациновая, фениларсоновая, и м – нитробензойные кислоты. Для отделения тория от редких земель используются также методы экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых растворов и ионного обмена.

В присутствии РЗЭ наилучшими, в смысле полноты разделения, точности и затраты времени, являются методы, позволяющие проводить реакцию в кислых растворах, в частности выделение иодата тория

с последующим осаждением тория в виде оксалата. Использование органических кислот для селективного осаждения тория также находит применение.

При весовом определении тория чаще всего используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до диоксида тория или же осаждение и непосредственное взвешивание двойного иодата калия и тория. В объёмных методах применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. Объёмные методы, обеспечивающие быстроту и удобство работы, применяются для массовых анализов, когда не требуется слишком большая точность. Эти методы, преимущественно косвенные, основаны на осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава (оксалата, иодата, молибдата и т. д.) и определении его по связанному с ним аниону, либо по избытку осадителя. Из них наиболее точные - иодатный и молибдатный методы. Прямое и косвенное титрование тория трилоном Б после отделения от примесей экстракцией оксидом мезитила стало признанным аналитическим методом. Для косвенного объёмного определения тория рекомендуют также антралиловую и аминосалициловую кислоты, обладающие селективностью по отношению к нему.

Торий может быть осаждён иодатом калия в виде $4\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{KIO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ после чего осадок растворяют в серной кислоте и выделяющийся иод оттитровывают раствором тиосульфата или растворяют в растворе комплексона III, избыток которого оттитровывают сульфатом меди в присутствии 1-(2-пирадилазо)-2-нафтола. С помощью комплексона III можно вести и прямое титрование тория при $\text{pH}=1,8$, когда другие элементы не титруются. Квертицин (3,5,7,3,4 – пентаоксифлавоин) с ионами тория в спиртово-водной среде образует соединение жёлтого цвета, которое используют для фотометрического определения. Фотометрическое определение тория можно проводить с арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III, или 1-(2-пирадилазо)-резорцина по изменению оптической плотности раствора.

Для определения очень малых количеств тория (до 1 мкг) используют колориметрические (спектрофотометрические) методы. В основу колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реагентами, чаще всего с тороном (красно-фиолетового цвета) и арсеназо III (сине-зелёного цвета). Таких методов известно немного вследствие недостаточной их чувствительности и избирательности реагентов. Чаще всего для этой цели используют торон или арсоновую кислоту. В некоторых случаях применяют также нефелометрическое определение тория в виде иодата.

Радиометрические методы пригодны для анализа образцов, содержащих торий, лишь при условии установления радиоактивного равновесия. Определение тория затрудняется в присутствии урана. Аналитическое определение тория может проводиться также эманационным методом по торону. При этом через раствор исследуемого препарата продувают непрерывную струю воздуха, увлекающего эманацию тория (^{220}Rn) в эманационную камеру, в которой измеряется радиоактивность газа и сравнивается с радиоактивностью газа, выделяющегося в тех же условиях из эталонного раствора с известным содержанием тория, находящегося в равновесии с продуктами распада.

1.3 Весовые методы

Весовая форма, чаще всего применяющаяся для весового определения тория, - его двуокись, ThO_2 , не гигроскопичная после прокаливании при температурах выше $950\text{-}1000^\circ$. Бензолсульфинат, $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$, оксихинолинат, $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, пирофосфат, ThP_2O_7 , также являются весовыми формами. Однако две последние не всегда можно использовать вследствие непостоянства состава осадков. Обычно до оксида прокаливают гидроксид, пероксид, нитрат, хлорид, перхлорат и оксалат тория. Для перевода в оксид сульфата, пероксисульфата и некоторых других соединений тория, содержащих серу, необходима высокая температура (1200°). *m*-Нитробензоат, пикролонат, себацат и многие другие соли органических кислот, а также оксихинолинат и купферронат тория при прокаливании количественно переходят в оксид. Однако в этом случае в качестве меры предосторожности следует пробу сверху покрывать слоем щавелевой кислоты для предотвращения возможного разбрызгивания. Напротив, некоторые другие органические производные тория, как, например, ацетилацетонат, прокалывать не рекомендуется из-за их частичной летучести.

Сильно прокалённый оксид тория чрезвычайно трудно растворим при нагревании с концентрированной серной кислотой и не растворяется даже после сплавления с бисульфатом калия. Для растворения оксида тория используют азотную кислоту, содержащую небольшое количество (0,01-0,05M) плавиковой кислоты или фторосиликата натрия. При сплавлении с карбонатами щелочных металлов ThO_2 не разлагается. При действии горячей плавиковой кислоты или газообразного фтористого водорода при $250\text{-}700^\circ$ ThO_2 переходит во фторид - ThF_4 . Растворимость окиси тория в воде при 25° менее, чем $0,00002 \text{ г ThO}_2$ в 1 л воды ($7 \cdot 10^{-8} \text{ M/л}$).

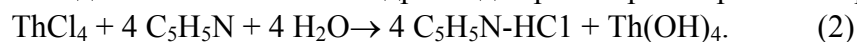
Осаждение тория в виде гидроксида $\text{Th}(\text{OH})_4$ происходит количественно при добавлении едких щелочей или аммиака; оксидов некоторых металлов; азиды калия; нитрита натрия; тиосульфата натрия;

слабых органических оснований, таких как анилин, пиридин, хинолин, фенилгидразин, ксилидин, гексаметилентетрамин. При электролизе нитрата тория у анода выделяется осадок гидроксида тория. Образующийся аморфный осадок, не растворимый в избытке реагента, содержит некоторое количество основной соли тория вследствие захвата анионов. Состав наиболее характерных осадков приближается к следующим формулам: $\text{Th}(\text{OH})_{3,24}(\text{NO}_3)_{0,76}$, $\text{Th}(\text{OH})_{3,58}\text{Cl}_{0,46}$ и $\text{Th}(\text{OH})_{3,31}(\text{SO}_4)_{0,35}$. Поэтому для получения точных результатов при определении тория в виде гидроксида лучше всего исходить из нитрата или хлорида, переход которых в окись происходит легко. Кроме того, для осаждения гидроксида тория лучше использовать аммиак, не содержащий CO_2 , а не трудноудаляемые едкие щелочи. рН начала осаждения гидроксида тория почти не зависит от концентрации раствора соли тория и характера аниона. Полнота осаждения гидроксида тория зависит от количества осадителя и достигается при добавлении 3,5 эквивалентов его. При осаждении $\text{Th}(\text{OH})_4$ аммиаком или щелочью в растворе должны отсутствовать реагенты, образующие с торием комплексные соединения, как, например, карбонаты, цитраты и др. Влияние неэлектролитов на выделение гидроксида тория из раствора нитрата едким натром почти всегда возрастает с увеличением в составе их молекулы числа гидроксильных групп и понижается с увеличением количества NaOH в ряду: фруктоза > тростниковый сахар > лактоза > мальтоза > глюкоза > маннит > глицерин > гликоль.

При осаждении нитрата тория избытком щелочи в присутствии неэлектролита получается прозрачный коллоидный раствор отрицательно заряженной гидроксида тория, стабильный в течение нескольких дней. MgCl_2 и NaCl способствуют коагуляции гидроксида тория, причем более заметное действие оказывает хлорид магния. Осадок гидроксида тория быстро растворяется в кислотах. Однако после относительно продолжительного выдерживания на воздухе или высушивания растворение происходит значительно медленнее, из-за превращения гидроксида в гидратированный оксид.

Тиосульфат натрия осаждает гидроксид тория из нейтральных или слабокислых растворов. Методика заключается в медленном добавлении раствора тиосульфата натрия к кипящему исследуемому раствору с последующим растворением осажденного гидроксида тория в соляной кислоте для отделения его от серы. Окончательно торий осаждают в виде оксалата. После первого осаждения осадок частично загрязнен РЗЭ, особенно если отношение их к торию велико. В таких случаях необходимо производить три или даже четыре переосаждения. Определению тория тиосульфатом натрия мешают Al , Sc , Ti и Zr , частично - уран.

Для осаждения $\text{Th}(\text{OH})_4$ используют анилин, пиридин, хинолин, органические амины, фенилгидразин, гексаметилентетрамин и др. Однако наиболее надежные результаты получены с пиридином и гексаметилентетрамином. Будучи слабым органическим основанием, пиридин создает среду со значением рН, близким к 6,2-6,5, и осаждает количественно гидроксид тория из раствора его хлорида по реакции:



Избыток пиридина снижает диссоциацию образующейся при реакции соли пиридина и способствует устойчивости рН раствора.

Выделение $\text{Th}(\text{OH})_4$ пиридином на холоду приводит к образованию объемистого аморфного осадка; напротив, при нагревании осадки получаются плотные и легко фильтруемые. Хлорид или нитрат аммония ускоряют коагуляцию и способствуют образованию более плотных осадков гидроксида тория. В присутствии сульфата аммония осаждение гидроксида тория либо неполное, либо не происходит совсем, что связано с образованием довольно прочных комплексных соединений типа $(\text{NH}_4)_4 [\text{Th}(\text{SO}_4)_4]$ и $(\text{NH}_4)_8 [\text{Th}(\text{SO}_4)_6]$. Влияние сульфат-ионов может быть уменьшено введением какой-либо хорошо диссоциирующей аммонийной соли, например NH_4Cl , понижающей диссоциацию $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Определение тория можно производить в присутствии многих элементов Cu , Cd , Mn , Zn , Co , Ni и других, образующих при рН 6,2-6,5 устойчивые растворимые комплексы с пиридином.

Наряду с пиридином для определения тория применяют гексаметилентетрамин. Анилин количественно осаждает гидроксид тория из горячих слабокислых разбавленных растворов его хлорида или нитрата. При осаждении из сернокислых растворов повышается расход анилина и увеличивается продолжительность анализа в связи с необходимостью удаления избытка серной кислоты. Анилин добавляют до появления отчетливой мути, после чего происходит выделение гидроксида тория. Жидкость с осадком еще раз разбавляют теплой водой и оставляют в прохладном месте на продолжительное время для осаждения осадка. Последний промывают декантацией теплой водой. В конце промывания иногда происходит псевдоразтворение, чего можно избежать, прибавляя несколько капель анилина к воде. Промытый осадок подсушивают, прокаливают и взвешивают в виде ThO_2 . Определению мешают Ti , Zr , Ce^{IV} , Fe^{III} , Al и Cr^{III} , также осаждающиеся анилином.

В зависимости от условий получается два различных типа перекиси тория. При осаждении из 1 N (и выше) сернокислого раствора образуется твердое вещество, содержащее два атома перекисного кислорода на один атом тория состава $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (пероксисульфат тория). Из разбавленных растворов получается

плохо кристаллизующееся твердое вещество. Концентрированные минеральные кислоты разлагают перекись тория с выделением кислорода и образованием соответствующей соли тория. При действии концентрированной серной кислоты на перекись тория выделяется озон. Нагревание перекиси тория до 100-105° ведет к потере части активного кислорода. При прокаливании перекись тория переходит в диоксид. При кипячении раствора нитрата тория с перекисью водорода в присутствии мочевины выделяется перекись тория состава $\text{Th}(\text{OH})_3\text{OON}$. В воде она не растворяется и разлагается при 120°. Осаждение тория перекисью водорода проводят при 60-80° в нейтральном или слабокислом растворе HNO_3 в присутствии хлорида или нитрата аммония. Образующийся рыхлый осадок осаждается, фильтруется и промывается кислотой. Осадки перекиси тория следует фильтровать быстро, еще горячими; в противном случае при длительном стоянии вместе с торием соосаждается церий. При осаждении перекиси тория следует избегать сернокислых растворов, так как незначительные количества $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ окисляются перекисью водорода до труднорастворимых сульфатов четырехвалентного церия, осаждающегося вместе с торием. Пероксидный метод дает хорошие результаты при незначительном содержании церия. В присутствии большого его избытка появляется необходимость 3-4-кратного переосаждения. Метод пригоден для количественного определения тория в присутствии других РЗЭ, а также щелочных металлов, бора, бериллия и мышьяка. При определении малых количеств тория в присутствии больших количеств урана получаются заниженные результаты. Цирконий предварительно отделяют, в противном случае полнота осаждения тория не достигается; титан не мешает.

Осаждение тория в виде оксалата является широко распространенным методом; оно производится в кислом растворе, что позволяет отделить торий от некоторых других элементов. В качестве осадителя в данном случае чаще всего пользуются насыщенным раствором щавелевой кислоты. Оксалат аммония для осаждения тория не рекомендуется, так как последний образует растворимый комплекс состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Оксалат тория осаждают из горячего раствора соли тория, содержащего не более 4-5% по объему соляной или азотной кислоты. Вследствие заметной растворимости оксалата тория в сильноокислых растворах, для количественного выделения тория необходим жесткий контроль кислотности. Однако при добавлении избытка $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ может быть достигнута полнота выделения в 2*N* кислоте. Обычно при этом образуется гексагидрат $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Необходимо считаться с тем, что оксалат тория имеет тенденцию захватывать небольшие количества сульфат-ионов. Последнее обстоятельство делает обязательным длительное прокаливание осадков при высокой температуре (1200°) для перевода оксалата тория в оксид. Так как на природу осадков оксалата тория оказывают влияние температура и кислотность раствора, осаждение рекомендуют вести при повышенной кислотности избытком щавелевой кислоты и при нагревании. При этом получают плотные, легкофильтрующиеся осадки. Для растворения оксалата тория используют нагревание с H_2SO_4 , либо длительное кипячение с HNO_3 . Вследствие комплексообразования оксалат тория растворяется также в растворах, содержащих избыток оксалата, карбоната или ацетата аммония. Из таких растворов торий выделяется при подкислении или сильном подщелачивании. Растворимость $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде определяется величиной $2,3 \cdot 10^{-2}$ г/1000г раствора. Фильтрацию выделенных осадков оксалата тория производят не раньше чем через 6 час после осаждения; чаще всего их оставляют на ночь. Промывная жидкость - теплый разбавленный раствор щавелевой кислоты. Осадки прокаливают до окиси при 950 - 1100°. Оксалатное осаждение в кислом растворе позволяет отделить торий от Ca, Sr, Ba, Ag, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb и Bi, однако, если они присутствуют в больших количествах, то загрязняют оксалат тория, и тогда требуется либо предварительное отделение их каким-либо другим методом, либо переосаждение. У циркония имеется тенденция соосаждаться с торием, однако он может быть удержан в растворе избытком щавелевой кислоты. В присутствии ионов уранила или железа в растворе должен быть избыток щавелевой кислоты, так как значительное ее количество расходуется на комплексообразование с указанными ионами. Четырехвалентный уран осаждается вместе с торием. Оксалатным осаждением может быть достигнуто отделение от галлия.

Осаждение тория в виде фторида $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ производят либо плавиковой кислотой, либо фторидами щелочных металлов в кислом растворе. Для отделения образующихся осадков рекомендуют использовать центрифугирование, но не фильтрацию. Правда, малые количества фторида тория могут быть быстро отфильтрованы в присутствии носителя - хлорида ртути. Фторид тория практически не растворим в азотной кислоте и царской водке; растворяется в концентрированном растворе карбоната аммония или бикарбоната натрия, из которых торий можно выделить едким натром в виде гидроокиси. Растворимость фторида тория в воде незначительна и составляет 0,17 мг/л. В плавиковой кислоте фторид тория практически не растворим, но растворяется в насыщенном растворе нитрата алюминия.

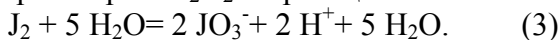
Свежеосажденный фторид тория несколько растворим в избытке нитрата тория. Фторид тория растворяется также в реагентах, образующих с фтором комплексы, например в борной кислоте. При

взаимодействии с горячей концентрированной серной кислотой фторид тория переходит в сульфат. При упаривании с хлорной кислотой фторид тория медленно растворяется. При высушивании и слабом прокаливании фторид тория теряет кристаллизационную воду, а также некоторое количество фтора. При прокаливании незначительных количеств фторида тория при 1000° - переходит в окись. Определению тория в виде фторида мешают элементы, дающие нерастворимые фториды, например, РЗЭ, U^{IV} , Ce^{IV} и щелочноземельные металлы. При определении малых количеств тория взвешивание осадка производят после непосредственного прокалывания фторида до окиси. При больших количествах фторида тория осадок переводят в гидроокись или сульфат, затем торий осаждают в виде оксалата и прокаливают до окиси. Для определения малых количеств тория, порядка 10-50 мг, метод очень надежен. Практически метод осаждения фторида тория чрезвычайно важен для отделения тория от различных элементов, образующих растворимые комплексы с фторидами или же растворимые фториды. Так, например, достигается отделение от Nb, Ta, W, Fe и др. Комплексные фторцирконат и фтортитанат не очень сильно растворимы и могут осаждаться вместе с торием в случае присутствия в растворе избытка щелочных металлов. Гафний ведет себя аналогично. Метод часто применяют при анализе ториевых амальгам, а также при определении следов тория в рудах.

Иодатный метод является чрезвычайно распространенным и используется для определения тория в присутствии РЗЭ. Его рассматривают как стандартный метод при выделении тория из монацита. Преимущества метода - сравнительная быстрота выполнения и пригодность для определения тория в рудах. В качестве реагентов используют иодат или периодат калия и йодную кислоту. Обычно реакцию осаждения иодата тория $Th(JO_3)_4$ иодатом калия проводят примерно в $6N$ азотнокислом растворе. Для определения следов тория раствор должен быть $0,5N$ по HNO_3 , так как при более высокой кислотности не достигается количественное выделение иодата тория, правда, избыток иодата понижает растворимость иодата тория. Определению мешают Zr и Ti. U^{IV} и Ce^{IV} осаждающиеся иодатом вместе с торием. Поэтому первый предварительно окисляют перекисью водорода; для восстановления церия используют перекись водорода или сернистую кислоту. Небольшие количества фосфатов не мешают. Обычно метод состоит в осаждении иодата тория иодатом калия из холодного раствора, промывании полученного осадка раствором, содержащим иодат калия и азотную кислоту, растворении в избытке азотной кислоты, переосаждении в виде иодата. Следует особенно подчеркнуть, что вследствие заметной растворимости иодата тория осаждение и промывание осадка должны производиться в присутствии иодат-иона. Осадок $Th(JO_3)_4$ трудно отмывается от адсорбированного иодата калия и азотной кислоты. Метод позволяет определять примерно 99% Th. Переосажденный иодат тория растворяют в соляной кислоте в присутствии диоксида серы. Затем из полученного раствора аммиаком осаждают гидроксид тория, растворяют его вновь в соляной кислоте и окончательно осаждают гидроксид аммиаком с последующим прокаливанием его до оксида. При кипячении же с водным раствором щавелевой кислоты йодат тория переходит в оксалат с выделением йода. Такой способ особенно рекомендуется для малых количеств тория. В тех случаях, когда нужно удалить Ti или Zr, в конце анализа вводят дополнительно стадию осаждения тория щавелевой кислотой. При таком сочетании йодатного и оксалатного методов торий можно отделить от большинства катионов.

Для осаждения иодата тория в виде плотного, легко фильтруемого осадка используют образование иодат-иона непосредственно в исследуемом растворе. Известно три способа получения иодат-иона для осаждения тория из гомогенного раствора.

1. Окисление иода до иодата 30%-ным раствором H_2O_2 по реакции



В присутствии церия и фосфат-ионов осадок иодата тория не образуется, что является недостатком метода.

2. Гидролиз иодилиодата J_2O_4 по реакции



3. Восстановление периодата органическими соединениями. Для осаждения иодата тория из гомогенного раствора удобнее всего получать иодат-ион восстановлением периодата этиленгликолем, образующимся при гидролизе β -оксиэтилацетата (этилендиацетат может быть использован аналогичным образом). Восстановление периодата гликолем происходит по реакции



Дальнейшее восстановление иодата до иода происходит медленно при концентрации HNO_3 ниже $4,5N$. Это обстоятельство позволяет осуществлять осаждение тория в сравнительно сильно азотнокислой среде, в которой иодаты трехвалентных РЗЭ. растворимы. При этом лантан соосаждается лишь на 0,49, а иттрий - на 0,075%. При использовании двухкратного осаждения метод обеспечивает количественное отделение тория от больших количеств РЗЭ и фосфатов. Мешают Zr, Ti, Sn^{IV} и Fe^{III} . Уран не мешает. Метод эффективен для определения тория в монацитовом песке.

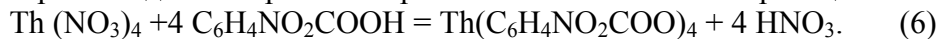
Торий выделяют в виде пирофосфата или гипофосфата; ортофосфат тория специфического аналитического значения не имеет вследствие растворимости в кислотах. При добавлении пирофосфорной кислоты или пирофосфата натрия к растворам солей тория при нагревании осаждается пирофосфат тория $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, легко растворимый в избытке пирофосфата с образованием комплекса $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пирофосфат тория растворяется в растворах карбоната аммония, а также оксалата аммония или калия. Из таких растворов торий полностью осаждается при кипячении с избытком NaOH , но не NH_4OH или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Большой избыток последней осаждает смесь оксалата тория и пирофосфата. Для количественного осаждения пирофосфата тория кислотность должна быть $0,3N$ по соляной кислоте. Если кислотность слишком низка, некоторое количество тория может остаться в растворе в виде комплексного пирофосфата. При добавлении сильной кислоты к раствору, содержащему $\text{Na}_4[\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, последний разрушается с выделением пирофосфата тория. При кислотности более высокой, чем $0,3N$, кислота оказывает растворяющее действие на пирофосфат тория. Для разложения пирофосфата тория используют кипячение с серной кислотой и перхлоратом аммония, после чего торий осаждают в виде гидроокиси едким натром. Однако лучше всего для растворения выделенного осадка $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ производить кипячение с 10-15%-ным раствором NaOH .

Пирофосфаты Ce^{111} и других РЗЭ не осаждаются при указанной кислотности. Zr и Ti осаждаются при тех же условиях, что и Th . Поэтому вводят дополнительную обработку щавелевой кислотой. При небольших навесках пирофосфат тория взвешивают непосредственно. Для этого осадок высушивают, отделяют от фильтра, последний сжигают при возможно низкой температуре, а золу добавляют к основной массе осадка. Прокаливают 15 мин.; длительное прокалывание приводит к незначительным потерям P_2O_5 . Ошибка определений $\pm 0,6-0,8\%$. Метод применяют для серийных анализов монацита.

Гипофосфат тория $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ получается при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия или с фосфорноватой кислотой. Гипофосфат тория - белый аморфный порошок, нерастворимый в воде, разбавленных или концентрированных кислотах и щелочах. Растворимость ThP_2O_6 в $4N$ HCl при 25° равна $1,65 \cdot 10^{-4}$ М/л, в $6 N$ HCl $-2,1 \cdot 10^{-4}$ М/л. Соединение прокаливается до пирофосфата тория. Осаждение гипофосфата тория следует производить в растворах, содержащих в среднем 10% HCl или 15-20% свободной H_2SO_4 для 0,2-0,25 г ThO_2 . При этих условиях с торием соосаждаются лишь Zr , Hf , Ti , Ce^{IV} и U^{IV} . Однако влияние этих элементов довольно легко устранимо. Соосаждение титана снижается добавлением H_2O_2 ; при этом одновременно достигается восстановление Ce^{IV} до трехвалентного состояния. Гипофосфат тория, осажденный при кипячении, плохо фильтруется. Поэтому рекомендуют фильтровать через двойной фильтр (синяя лента). Если не требуется особенно большая точность, осадок гипофосфата переводят прокалыванием в платиновом тигле до постоянного веса в пирофосфат ThP_2O_7 . Окисление при этом не полное, поэтому рекомендуется предварительно переводить соединение в оксалат. Тогда определение осуществляется в виде ThO_2 . Высушенный осадок гипофосфата тория вместе с фильтром помещают в платиновую чашку, обрабатывают его концентрированной H_2SO_4 и медленно нагревают до кипения. Для ускорения обугливания фильтра добавляют время от времени небольшое количество NaNO_3 до просветления раствора. Процесс продолжается 2 часа. Затем удаляют избыток серной кислоты. Влажный остаток растворяют в воде. Однако растворение как в воде, так и в кислотах происходит медленно и неполностью. Поэтому водную суспензию слабо подщелачивают аммиаком и кипятят несколько минут в платиновой чашке до перехода порошкообразной массы в хлопьевидную, затем сильно подкисляют, недолго кипятят. Нерастворившуюся часть фильтруют, после чего из кислого фильтрата при кипячении обычным способом осаждают оксалат тория. При этом торий переводят в весовую форму и отделяют от Zr и Ti . Рекомендуется также несколько более простой способ обработки осадка. В этом случае осадок гипофосфата тория прокалыванием переводят в пирофосфат. Последний смешивают с 10 кратным количеством смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ и сплавляют в платиновом тигле до получения прозрачного плава. После охлаждения его выщелачивают водой, и нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают раствором соды, а затем 5%-ным раствором NH_4NO_3 . При промывании одной водой осадок проходит через фильтр. Промытый осадок влажным озоляют в платиновом тигле и прокалывают в муфеле до постоянного веса. При этом получается не совсем чистая окись тория. Поэтому лучше всего подвергнуть оксид повторному сплавлению, плав растворить в HCl , осадить оксалат тория щавелевой кислотой и прокалить до ThO_2 . Селективное осаждение тория в виде гипофосфата $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ используют для количественного его определения в присутствии РЗЭ и иттрия. Преимущества метода - возможность непосредственного однократного осаждения тория как из соляно-, так и из серноокислого раствора. Недостатки - чрезвычайно продолжительная и трудоемкая операция фильтрования и перевода гипофосфата тория в весовую форму. Так как выделение из серноокислой среды осложняется осаждением двойных сульфатов щелочных металлов и РЗЭ цериевой подгруппы, лучше использовать соляно- или азотнокислые среды. Для выделения следов тория используют гипофосфат

висмута. Чувствительность метода при осаждении тория гипофосфатом натрия при использовании 6%-ного солянокислого раствора составляет 0,0001 г ThO₂ в 1 мл. Метод используют при анализе монацита.

Нитробензойные кислоты (*o*-, *m*- и *p*-изомеры) количественно осаждают торий из нейтральных растворов нитратов. Однако для определения тория рекомендуется *m*-нитробензойная кислота, как наиболее растворимая. При взаимодействии тория с *m*-нитробензойной кислотой образуется объемистый осадок состава Th(C₆H₄NO₂COO)₄. *m*-Нитробензоат тория практически не растворим в воде, но легко растворяется в минеральных и уксусной кислотах. Он растворим в разбавленной азотной кислоте, выделяющейся в свободном состоянии при осаждении тория *m*-нитробензойной кислотой по реакции:



Сухой остаток сильно электризуется при перемешивании, и, чтобы избежать потерь, его всегда переносят во влажном состоянии. Перед прокаливанием до ThO₂ осадок *m*-нитробензоата предварительно осторожно сжигают. Определению тория *m*-нитробензойной кислотой мешают Ce^{IV}, Zr, станнат натрия и SnCl₂, а также нитраты Hg^I и Hg^{II}. Fe^{III} и U^{IV} образуют окрашенные соединения, но не осаждаются. РЗЭ в описанных условиях не осаждаются. Тем не менее, при содержании их в анализируемом растворе в значительных количествах происходит частичное соосаждение с *m*-нитробензоатом тория, что приводит к необходимости двух- или даже трехкратного переосаждения последнего. *m*-Нитробензойную кислоту используют также для определения миллиграммовых количеств тория в присутствии больших количеств урана. При анализе монацита торий и РЗЭ отделяются сначала щавелевой кислотой и таким образом освобождаются от фосфорной кислоты и циркония. Промытые оксалаты переводят едким кали в гидроокиси, которые после отмывания от щелочи растворяют в разбавленной HNO₃ (1:5), и полученный раствор упаривают досуха для полного удаления HNO₃. Перед осаждением тория *m*-нитробензойной кислотой восстанавливают церий диоксидом серы для предотвращения соосаждения его с торием. Метод используется для определения тория в минералах.

Торий осаждается спиртовым раствором фумаровой кислоты, C₄H₄O₄, из нейтральных нитратных растворов, содержащих 40% спирта по объему, при температуре кипения. Высушенный при 105° осадок гигроскопичен при хранении на воздухе. Вместе с торием фумаровой кислотой осаждаются Ag, Hg^I и Hg^{II}. Zr. Определению не мешают La, Ce^{III}, Nd, Pr, Sm, Gd, а также Y. Метод определения тория фумаровой кислотой в присутствии РЗЭ цериевой подгруппы не уступает по точности тиосульфатному или оксалатному методам. Расхождение между параллельными пробами составляет 0,04-0,14%. Хотя метод трудоемок, но он рекомендуется для определения тория в монаците.

Пикролоновая кислота C₁₀H₈O₅N₄ количественно осаждают торий из раствора его нитрата, содержащего 3% свободной CH₃COOH, при pH 3 и температуре кипения. Кристаллический воздушно-сухой осадок Th(C₁₀H₇N₄O₅)₄•H₂O содержит 17,82% Th. Полное обезвоживание соединения происходит при 125°. Окончательное определение тория производится в виде ThO₂. Для перевода пикролоната тория в оксид соединение разлагают хлорной кислотой с последующим переводением в гидрооксид и оксалат или прокаливают непосредственно в присутствии твердой щавелевой кислоты. Определению мешают РЗЭ, Ca, Pb, Cu и щелочные металлы, также осаждающиеся пикролоновой кислотой. Присутствие аммонийных солей препятствует осаждению пикролоната тория.

Фениларсоновая кислота (C₆H₅AsO₃H₂) в буферном уксуснокислом растворе (pH 1-3) осаждают фениларсонат тория в виде труднорастворимого осадка, Th(C₆H₅AsO₃)₂. Осадок растворим в соляной кислоте, но не растворяется в избытке уксусной кислоты. Высушенный осадок фениларсоната тория не является весовой формой. В случае длительного прокалывания при 1000° чистого фениларсоната тория до ThO₂ результаты искажаются вследствие захвата следов мышьяка осадком. Оксид тория, свободный от мышьяка, можно получить при сжигании осадка в тигле Розе в токе водорода с последующим прокалыванием при 1000°. Перевод фениларсоната в оксалат позволяет не только удалить мышьяк, но и отделить Zr, Hf и Ti. Вместе с торием фениларсоновой кислотой осаждают также Fe, Al и U^{IV}. Церий предварительно восстанавливают до трехвалентного состояния сернистой кислотой. Другие РЗЭ осаждаются лишь частично; поэтому в случае их присутствия необходимо переосаждение.

Торий с ферроном (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота, C₉H₆O₄NSJ) образует при pH 2-3,5 труднорастворимый, легко фильтрующийся осадок желтого цвета. Торий определяют в виде ThO₂ после прокалывания осадка. Большинство элементов не мешает определению тория ферроном; среди них - РЗЭ, ванадий, ниобий, титан и др. Железо, серебро, ртуть и медь, напротив, соосаждаются вместе с торием. Сульфат-ионы мешают определению, так как в их присутствии не достигается полнота осаждения тория ферроном.

Себациновая кислота, C₁₀H₁₈O₄, осаждают торий из нейтральных растворов нитрата. Осадок прокаливают до окиси тория. Fe, Al, U, Zr и Ti также осаждаются себациновой кислотой. Поэтому торий

предварительно отделяют в виде оксалата. РЗЭ себаценовой кислотой не осаждаются, но осаждаются себаценом аммония, поэтому в случае необходимости переосаждения следует полностью разрушить себаценовую кислоту, так как при нейтрализации кислого раствора себацата тория аммиаком образуется себацат аммония.

Осаждение тория бензолсульфиновой кислотой или ее бром- и иодзамещенными производят из горячих растворов избытком кислот или их натриевых солей. Кристаллические осадки высушивают при 110—120° и взвешивают в виде соединений постоянного состава $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_4$, $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2)_4$ и $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_4\text{JSO}_2)_4$. Бензолсульфинат натрия успешно используется для отделения тория от РЗЭ и определения его в монаците и других минералах.

8-Оксихинолин, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$, образует с торием два клешневидных соединения, содержащих 4 или 5 M $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ на атом тория. При взаимодействии тория с оксихинолином в слабоуксуснокислом растворе в присутствии ацетата аммония в зависимости от температуры получают две окрашенные формы: при 50° - желтая форма $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$, а при 70° и выше - оранжевая форма $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$. Клешневидные соединения тория с оксихинолином растворимы в органических растворителях, например, в хлороформе. Определение тория с 8-оксихинолином может выполняться взвешиванием воздушно-сухого остатка оксихинолината тория, прокаливанием его до оксида в присутствии щавелевой кислоты нагреванием до 1000°, броматометрическим титрованием остатка оксихинолина как макро-, так и микроаналитическим путем. Количественное осаждение оксихинолината тория осуществляется из буферного ацетатного раствора при значениях pH 4,4-8,8. Если торий определяют в виде ThO_2 , то осадок оксихинолината прокаливают при 1000° в присутствии щавелевой кислоты для предотвращения возможной, хотя и незначительной, летучести соединения. Реакция тория с оксихинолином не избирательна; поэтому определение возможно лишь в присутствии немногих металлов.

Определение тория с купферроном (аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$) проводится в холодном растворе, содержащем свободную минеральную или органическую кислоту. Следует отметить, что количественное осаждение тория купферроном из сернокислого раствора не достигается при $\text{pH} < 4$. В уксуснокислом растворе торий осаждается количественно при условии отсутствия свободной серной кислоты. Для промывания осадка купферроната тория используют холодные растворы реагента. Прокаливание выделенных осадков должно производиться очень осторожно из-за бурного выделения газообразных продуктов. Осаждение тория купферроном не специфично, так как при этом соосаждается ряд элементов. Поэтому перед выделением купферроната тория необходимо производить предварительное отделение щелочных и щелочноземельных металлов аммиаком; элементов сероводородной группы - сероводородом; Fe, Ni, Co и Mn - сульфидом аммония в растворе тартрата аммония. Требуется отделение Zr, Ce^{IV} , U^{IV} , V и Si. U^{VI} купферроном не осаждается.

Определение тория с таннином производится из слабокислых, нейтральных или аммиачных растворов. Образуется чрезвычайно объемистый, но хорошо фильтрующийся осадок. Реакция с таннином не специфична, так как вместе с торием соосаждаются и многие другие металлы - Ta, Nb, Ti, Zr, Al. РЗЭ и бериллий осаждаются только из аммиачного раствора. После прокаливании осадков торий определяют взвешиванием в виде ThO_2 .

Фенилфосфиновая кислота, $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_3$, количественно осаждают торий в виде $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при pH 0,5. Соединение высушивают при 140-180° и непосредственно взвешивают. Метод пригоден для определения тория как в присутствии висмута, так и РЗЭ.

n-Аминосалициловая кислота, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, ПАСК, полностью осаждают торий в интервале pH 4-5,6 в присутствии небольшого количества $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Осадок легко фильтруется и промывается. Весовым путем торий определяют после прокаливании осадка до ThO_2 .

При взаимодействии тория со стеариновой кислотой $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ образуется аморфный, объемистый осадок. Метод удовлетворителен только для определения тория в чистых растворах, так как Ce и другие природные спутники тория также осаждаются; pH осаждения тория стеариновой кислотой не влияет на результаты анализа.

Пирогаллол, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, используют для определения тория лишь в растворах его чистых солей. Количественное осаждение тория пирогаллолом происходит в интервале pH 5-6 в присутствии $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

1.4 Объемные методы

При ацидиметрическом определении, торий осаждают избытком титрованного раствора едкого натра. После фильтрования и промывания осадка определяют избыток реагента путем обратного титрования раствором кислоты. Метод применяют ограниченно вследствие затруднений, связанных с вымыванием щелочи из осадка, а также из-за непригодности его в присутствии элементов, образующих гидроокиси.

Определение тория можно проводить с ферроцианидом. Кривая потенциометрического титрования 0,005 *M* раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при 70° имеет точку перегиба, соответствующую образованию соединения $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Конечная точка титрования сдвигается в присутствии солей щелочных металлов. В случае одновременного присутствия Th, La и Ce на кривой получается только одна точка перегиба, соответствующая суммарному содержанию всех трех элементов

Метод объемного определения тория в виде оксалата предусматривает титрование перманганатом щавелевой кислоты, связанной с торием, либо титрование непрореагировавшего ее избытка. Точные результаты получаются лишь в том случае, когда начальное осаждение проводится путем медленного добавления раствора соли тория к избытку раствора щавелевой кислоты. Метод применяют для определения малых количеств тория (0,3-30 мг), в частности - в крови и мускульных тканях. Метод не применим в присутствии элементов, образующих с оксалатами нерастворимые или комплексные соединения.

При титровании раствора нитрата тория оксалатами калия или аммония установление эквивалентной точки возможно потенциометрическим методом. Индикаторным электродом служит платиновая проволочка, а электродом сравнения - 0,1 *N* каломельный электрод. Для титрования используют 0,1 *M* раствор оксалата аммония или калия в нейтральном или слабокислом растворе (рН 6,8-6,9) при 25 или 60-70°. Титрование проводят в водном растворе, так как в растворах, содержащих спирт или ацетон, эквивалентная точка неотчетлива. При титровании 0,1 *M* раствором оксалата калия или аммония скачок потенциала в эквивалентной точке при 25° составляет 25 мВ, а при 60-70° - 70 мВ. В присутствии РЗЭ метод не применим.

Интересен метод косвенного определения тория, использующий высокочастотное титрование раствора нитрата тория щавелевой кислотой. Высокочастотное титрование приводит к получению отчетливых воспроизводимых конечных точек, совпадающих с вычисленными эквивалентными точками. Для определения конечных точек при титрованиях, основанных на реакциях нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления или образования растворимых комплексов, предложены специальные приборы - осциллометры. Ячейку, содержащую исследуемый раствор, помещают в контур высокочастотного осциллятора, и в процессе титрования регистрируют изменения ее полной проводимости. Точку эквивалентности определяют по перегибу кривой на графике, построенном в координатах: изменение частоты - количество реагента. Здесь не требуется химических индикаторов, электродов или какого-либо другого физического контакта с раствором. Косвенный метод определения тория щавелевой кислотой заключается в добавлении нитрата тория к избытку стандартного раствора щавелевой кислоты. Избыток щавелевой кислоты затем определяют высокочастотным титрованием установленным раствором нитрата тория, без предварительного удаления осадка. При косвенном титровании рекомендуется присутствие лишь умеренного избытка щавелевой кислоты. Такие элементы, как Ti и Zr, которые оказывают некоторое влияние на количественное определение при весовом методе, могут присутствовать в небольших количествах, не давая заметной ошибки. Титрованию мешают РЗЭ, иттрий и скандий, а также Fe, Bi, Pb, Ag и Hg, катионы, образующие комплексы с оксалат-ионом, анионы, реагирующие с торием: фториды, фосфаты, тартраты и большие количества сульфата. Хлориды, нитраты, перхлораты не мешают определению.

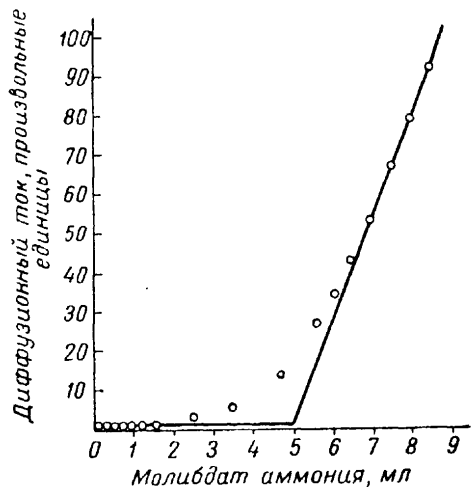
Определение тория с фторидом основано на образовании торием с индикатором SPADNS сине-фиолетового комплексного соединения. При титровании раствора нитрата тория стандартным раствором фторида натрия последнее разрушается и в конечной точке происходит резкое изменение окраски индикатора от сине-фиолетовой к красной. Титрование производят при рН 3,09 в присутствии буфера $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{HCl}$. Мешают Zr, Ti, катионы, образующие нерастворимые фториды, а также такие анионы, как фосфаты, молибдаты, оксалаты и др.

Известен также метод амперометрического титрования тория фторидом, основанный на том, что при добавлении стандартного раствора фторида натрия к раствору, содержащему торий и ионы Fe^{3+} , торий осаждается количественно до начала реакции между ионами Fe^{3+} и ионами фтора (Fe^{3+} служит индикаторным ионом). Раствор нитрата тория (рН 2-2,4), 50%-ный по спирту, титруют раствором фторида натрия известной концентрации на фойе 0,2 *M* NaClO_4 в присутствии 0,001 *M* $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. В начале титрования величина тока не меняется, но к концу быстро уменьшается и в точке эквивалентности становится равной нулю. Электролиз ведут при 0 В по отношению к насыщенному каломельному электроду. Для снятия полярограмм используют ручной полярограф с капельным ртутным электродом и обычной Н-образной ячейкой, соединенной агар-агаровым мостиком с насыщенным каломельным электродом. Большой солевой фон мешает определению тория; поэтому предварительно необходимо отделить торий от избытка минеральных кислот и их солей.

Для определения тория в виде иодата применяют либо иодометрическое титрование с крахмалом в качестве индикатора, либо потенциометрическое титрование нитрата тория непосредственно иодатом калия. При иодометрическом титровании осаждают торий в виде иодата, и по количеству иодата, связанного с торием, судят о содержании последнего в исследуемом растворе. Метод применим для определения тория в

присутствии РЗЭ и иттрия. Метод применяется для определения тория и церия при их совместном при условии предварительного восстановления Ce^{IV} до Ce^{III} 3%-ной перекисью водорода.

Определение тория с молибдатом аммония производится как прямым титрованием солей тория реагентом, так и косвенным методом, основанным на осаждении тория в виде нормального молибдата $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с последующим восстановлением и титрованием молибдена, связанного с торием. Для



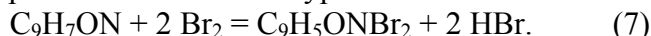
установления точки эквивалентности используют индикаторы дифенилкар-базид и ферроин, а также методы потенциометрического и амперометрического титрования. Возможно прямое и косвенное титрование тория.

Амперометрическое титрование тория молибдатом аммония основано на восстановлении избытка молибдат-иона на ртутном капельном электроде при потенциале $-0,95$ В относительно насыщенного каломельного электрода в кислом растворе, содержащем NaCl . Кривая амперометрического титрования тория молибдатом аммония представлена на **Рис. 1**.

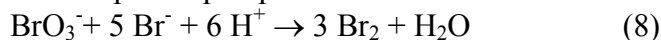
Рис. 1. Типичная кривая амперометрического титрования нитрата тория молибдатом аммония.

В присутствии ClO_4^- -иона высота волны молибдат-иона возрастает в десять раз по сравнению с предельным током в соляно- или фосфорнокислой среде. Нитрат- и сульфат-ионы мешают титрованию тория молибдатом аммония.

Определение тория с оксихинолином можно произвести объемным путем при титровании хорошо промытого осадка $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ раствором бромид-броматной смеси после растворения его в соляной кислоте. Титрование тория в виде оксихинолината основано на бромировании остатков оксихинолина, связанного с торием, до 5,7-дибромоксихинолина по уравнению

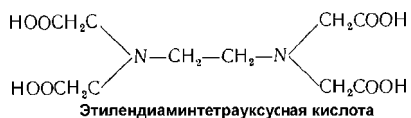
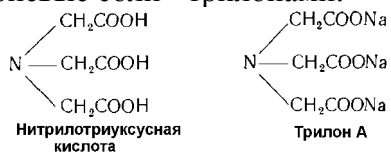


При достижении эквивалентной точки раствор окрашивается в слабо-желтый цвет свободным бромом:

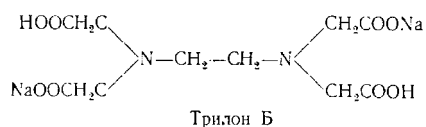


В качестве индикатора применяется 1%-ный раствор индиго-кармина (переход окраски от синей через зеленую к желтой) или 0,2%-ный спиртовой раствор метилового красного, который обесцвечивается при первом появлении брома.

Важным методом является трилометрическое титрование тория. Щелочные соли нитрилтриуксусной и этилендиаминтетра-уксусной кислот способны образовывать со многими катионами, в том числе и с торием, чрезвычайно прочные клешневидные комплексные соединения. Эти кислоты, как и некоторые другие аминополикарбоновые кислоты, обладающие тем же свойством названы комплексонами, а их натриевые соли - трилонами:

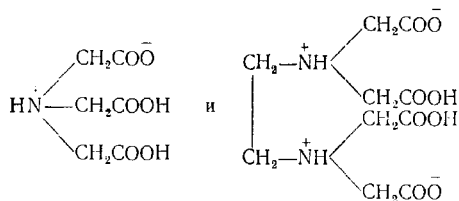


(9)



(10)

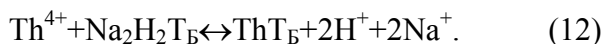
Вследствие того, что нитрилтриуксусная и этилендиамин-тетрауксусная кислоты имеют бетаиновое строение:



(11)

протоны, связанные с аминным азотом, диссоциируют значительно труднее, чем протоны карбоксильных групп, и отщепляются лишь в результате реакций комплексообразования. При этом координационная связь с катионом осуществляется через атомы кислорода карбоксильных групп и атомы азота. Свободные координационные связи металла насыщаются либо молекулами воды, либо другими заместителями. Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с торием комплексные соединения при молярных соотношениях тория к комплексону 1:1 и 1:2.

Трилометрическое титрование тория двуназатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) основано на образовании его растворимого комплекса и выделении при этом свободных ионов водорода по реакции:



Количественное определение тория может осуществляться как прямым титрованием иона тория двузамещенным этилендиаминтетраацетатом натрия, так и обратным титрованием непрореагировавшего избытка реагента стандартным раствором нитрата тория, либо алкалиметрическим титрованием выделенных при комплексообразовании ионов водорода, эквивалентных количеству тория. Для определения конечной точки при титровании тория трилоном Б применяют как физико-химические так и химические методы, использующие некоторые органические соединения, образующие с торием окрашенные комплексы, менее прочные, чем комплексы тория с трилоном Б. При этом в конечной точке титрования происходит полное освобождение индикатора и соответствующее изменение окраски раствора. Титрование тория трилоном Б производят в кислой среде (рН 2,3—3,4), что даёт возможность получить отчетливую точку эквивалентности. Кроме того, при этих условиях сравнительно немногие катионы образуют комплексы с трилоном Б и поэтому не мешают. В качестве индикаторов используют ализариновый красный S и пирокатехиновый фиолетовый. Ализариновый красный S является кислотно-основным индикатором (область рН перехода окраски 3,8-5,0). При использовании индикатора ализаринового красного S не мешают ионы Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Cr, Mn, Co, Ag, Zn, Cd и UO₂, но мешают титанил, цирконил, Ce^{III}, ванадил, Fe^{III}, Ni, Cu^{II}, Sn^{II} и Sn^{IV}, Pb и Bi. Определение тория в присутствии урана возможно до соотношения Th:U=1 : 500.

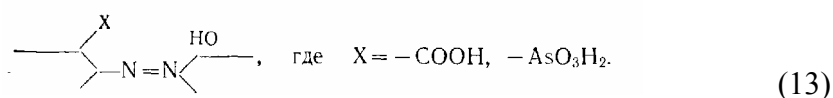
Анионы, образующие осадки или комплексы с торием (фосфаты, фториды, оксалаты, сульфаты и анионы миндальной кислоты), должны быть предварительно удалены из исследуемого раствора.

В случае присутствия в исследуемом растворе мешающих примесей, предварительно производят экстракцию тория окисью мезитила, обеспечивающую отделение его от ряда сопутствующих элементов, в том числе от РЗЭ и от больших количеств фторидов и фосфатов. Метод прямого титрование в присутствии цветных индикаторов заключается в прямом титровании тория стандартным раствором трилона Б в присутствии внутреннего индикатора (ализарин красный S или хромазурол S), дающего резкий переход окраски в эквивалентной точке. Обратное комплексометрическое определение тория основано на оттитровывании непрореагировавшего избытка трилона Б стандартным раствором нитрата тория при рН 3-5.

1.5 Колориметрические и спектрофотометрические методы

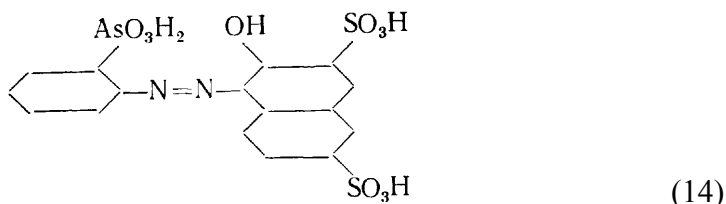
Несмотря на то, что в настоящее время известно довольно много цветных реакций на торий, для его колориметрического определения используют лишь некоторые из них вследствие недостаточной чувствительности и избирательности.

Цветные реакции с торием дают окрашенные реагенты, образующие с ним комплексные соединения и содержащие функциональные атомные группировки, например



Особенно характерно для тория, когда реагент содержит остаток - AsO₃H₂ и гидроксильную группу в другом орто-положении к азогруппе, т. е. когда X=-AsO₃H₂.

Торон (бензол-2-арсоновая кислота-<1-азо-1>-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота) позволяет с большой чувствительностью определять торий в присутствии некоторых сопутствующих элементов и РЗЭ.



Растворы *торона* в воде или разбавленных кислотах окрашены в оранжевый цвет; разбавленные его растворы - желтые. В присутствии тория образуется красно-малиновый осадок, в разбавленных растворах - красное окрашивание. В соляно- или азотнокислых растворах такую цветную реакцию дает только торий.

С торием в слабокислой среде даёт фиолетовую окраску, нафтазарин - пурпуровую или фиолетовую, хинализарин – фиолетовую, сализарин S – красную или фиолетовую, кверцетин – жёлто-зелёную, карминово красный – фиолетовую, парарсоновая кислота – коричневую, а *м*-нитробензойная кислота – оранжевую окраску.

1.6 Методы флюоресценции

Окрашенные осадки соединений тория с морином, карминовой кислотой (кошинелью) и 1,4-аминооксиантрахиноном флюоресцируют в ультрафиолетовом свете. В случае морины и карминовой кислоты реакция не избирательна для тория, так как многие элементы также образуют флюоресцирующие продукты. Реакция хлорида или нитрата тория с 1,4-аминооксиантрахиноном при pH-2 приводит к образованию пурпурного осадка, интенсивная флюоресценция в фиолетовом свете может служить для идентификации элемента. Источником ультрафиолетовых лучей служит ртутная лампа, дающая излучение между 310 и 400 нм с максимумом при 365 нм.

1.7 Полярографические методы

Изучение поведения иона тория на ртутном капельном электроде показало, что его восстановление происходит лишь при значениях pH 3,6, когда начинается гидролиз тория. Вследствие того, что значение потенциала восстановления ионов тория (-1,8 В) находится за потенциалом восстановления ионов водорода (-1,6 В), полярографические методы для определения тория почти не применяют. Для определения тория амперометрическим титрованием предложен метод комплексохимических реакций вытеснения. К раствору соли тория добавляют комплексопат свинца, после чего полярографически определяют количество вытесненного свинца, эквивалентное содержанию тория.

1.8 Определение тория методом спектрального анализа

Наиболее интенсивные и характерные линии тория приведены в Табл. 13. Для определения тория чаще всего используют линии 2832,32 и 2837,30 А. Оптический спектральный анализ лучше всего применять в отсутствие РЗЭ.

Табл. 2. Спектральные линии тория

Длина волны, Å	Интенсивность		Длина волны, Å	Интенсивность	
	дуга	искра		дуга	искра
2684,29	15	15	2870,41	18	20
2692,42	20	20	3108,30	15	20
2832,32	18	25	3119,48	15	15
2837,30	15	10	3180,20	15	15
2842,82	12	10	3188,19	4	4

1.9 Определение тория методом рентгеноспектрального анализа

Рентгеновские спектры многовалентных элементов, в частности тория, построены значительно проще оптических. Линии их распределяются в пределах небольшого числа *K*-, *L*-, *M*-серий в соответствии с конечными уровнями излучающих электронов. Для определения тория обычно используют линии *L*-серии. Из линий *M*-серии применяют наиболее сильную пару линий - α_1 (4130X) и α_2 (4143X). При количественном эмиссионном анализе сравнивают интенсивность линии определяемого элемента с интенсивностью линии элемента сравнения. В качестве элементов сравнения в случае определения тория используют стронций или уран. Абсорбционный анализ пригоден лишь для обнаружения тория в некоторых материалах, основу которых составляют элементы с низкими атомными весами.

1.10 Радиометрические методы

Радиометрические методы анализа основаны на определении радиоактивных элементов по интенсивности α -, β - и γ -излучений материнского вещества или продуктов его распада. Очень большой период полураспада тория ($T=1,389 \cdot 10^{10}$ лет), а, следовательно, и малая радиоактивность затрудняют определение элемента по первичному α -излучению, поэтому для аналитических целей используют обычно

активность членов ряда тория. В связи с этим при радиометрическом определении тория необходимым условием является установление радиоактивного равновесия между торием и продуктами его распада. Для получения точных результатов вводят поправки на активность присутствующих радиоактивных элементов других рядов распада. Для определения тория используют эманационный метод, подсчет α -частиц, измерение γ -излучения, фотографический метод, а также радиометрическое титрование.

Наиболее чувствительным методом определения тория, даже в присутствии урана, является эманационный метод, основанный на измерении радиоактивности эманации тория – торона (^{220}Rn). Для установления содержания торона в пробе применяют метод непрерывного просасывания воздуха через ионизационную камеру. При этом измеряют ионизационный ток насыщения, создаваемый α -лучами эманации и ее продуктов распада; в некоторых случаях используют также регистрацию импульсов отдельных α -частиц. Содержание торона в обоих случаях определяют путем сравнения результатов измерения исследуемых образцов с эталонами. Метод счета α -частиц торона применяют лишь для определения очень малых количеств тория – 10^{-5} – 10^{-6} г, - соответствующих содержанию его в породах. Для практически полного удаления торона необходимо, чтобы исследуемый раствор был по возможности прозрачным. Однако получение такого раствора в случае анализа некоторых минералов представляет значительные трудности, так как при их разложении не должно нарушаться радиоактивное равновесие. Поэтому нельзя, например, разлагать монацит общепринятым способом с H_2SO_4 вследствие осаждения при этом ThX (изотоп радия) и нарушения радиоактивного равновесия. Сплавление с бикарбонатами щелочных металлов в случае монацита неудобно, так как полное его разложение достигается лишь после многократного повторения операции. Напротив, при анализе известняка и доломита используют именно этот метод разложения. Для вскрытия монацита применяют безводную метафосфорную кислоту и кислый фторид калия. Полученный плав растворяют в ортофосфорной кислоте и небольшом количестве воды, в результате чего получают прозрачный раствор, из которого вытесняют эманацию током воздуха или инертного газа. Если измерению подвергают пробы, в которых содержание торона соответствует 0,2 г Th и более, то с одной и той же ионизационной камерой можно производить не более трех измерений в день, так как в противном случае наблюдается накопление «радиоактивных осадков» (ThA, ThB и ThC). Вследствие того, что эманация радия (радон) обладает относительно большим периодом полураспада ($T=3,825$ дн), торий можно точно определить по торону в присутствии значительных количеств радия после предварительного удаления радона. Эманация актиния (актинон, $T=3,92$ с) мешает лишь в редких случаях, когда присутствуют большие количества актиния, например при анализе минералов с большим содержанием урана. В этом случае для отдельного определения торона и актинона используют метод «дополнительного объема».

Несмотря на то, что РЗЭ в основном обладают естественной радиоактивностью, они не образуют эманации и не мешают определению тория эманационным методом. Ошибка определений может составлять $\pm 1,5\%$ при точности измерений 1%.

Методы, использующие регистрацию α -частиц, предусматривают:

- 1) подсчет всех α -частиц, испускаемых гладкой полированной поверхностью пробы;
- 2) подсчет всех α -частиц, испускаемых измельченными в порошок образцами;
- 3) подсчет α -частиц только ThC после исключения α -частиц с коротким пробегом подходящим поглотителем.

Наиболее распространенным является метод измерения ионизационных токов насыщения, вызванных α -излучением измельченной в порошок пробы и эталона. При этом следует учитывать, что образцы, содержащие Ra, Ac и Th, выделяют эманации, которые, проникая в ионизационную камеру детектора α -излучения, вызывают добавочную ионизацию, искажающую результат измерения радиоактивности пробы, если не вводится соответствующая поправка. Однако при измерении ториевых руд во многих случаях наблюдается сильное влияние выделяющейся эманации, что делает иногда невозможным точное измерение проб по α -лучам. На точность определения не влияет космическое излучение, нет необходимости перевода в раствор анализируемого образца и возможно непосредственное определение активности порошков проб с небольшим содержанием тория и урана.

Для определения радиоактивных элементов по слабому γ -излучению применяют преимущественно импульсный γ -метод. Измерение активности порошковой пробы производят в цилиндрических стаканчиках, в которые помещают гильзу счетной трубки. Метод позволяет определять торий при его содержании в исследуемом образце до $1 \cdot 10^{-4}\%$. Для определения содержания урана, радия и тория при их совместном присутствии в исследуемом образце предложен комбинированный метод измерения по β - и γ -лучам. Фотографический метод, разработанный И. Кюри, используют для определения содержания тория и урана в горных породах.

2. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Получение чистых соединений тория из монацитовых песков и анализ промышленных объектов на содержание в них тория связаны обычно с отделением его от природных спутников: РЗЭ, иттрия, урана, железа, кремния и фосфора, а также в ряде случаев - от титана, циркония, гафния, кальция и др. Отделение тория от металлов подгруппы титана и ряда других элементов не вызывает особых затруднений. Напротив, сходство, существующее между соединениями тория и РЗЭ, иттрия и скандия, делает это разделение весьма нелегким.

Методы разделения тория и РЗЭ основываются на некотором имеющемся различии их химических и физических свойств: основности, растворимости соединений, отношении к органическим растворителям и, наконец, летучести соединений. Отметим, что церий в четырехвалентном состоянии ведет себя аналогично торью.

Основность элементов связана с тенденцией к потере или приобретению электронов, зависящей от размера катиона и величины его положительного заряда. В ряду РЗЭ с увеличением порядкового номера происходит постепенное уменьшение ионного радиуса, в связи с чем возрастает притяжение гидроксильных групп ионом металла и наблюдается падение основности при переходе от лантана к лютецию. У четырехвалентного церия сильно сказывается влияние заряда на уменьшение способности отщепления гидроксильных групп. По сравнению с Ce^{IV} у тория при равном заряде увеличивается ионный радиус, поэтому в ряду La-Lu, Sc, Th, Ce^{IV} торий по основности занимает место между скандием и четырехвалентным церием. Действительно, гидроокись тория осаждается при более низких значениях pH (3,6), чем гидроокислы трехвалентных РЗЭ, pH осаждения которых находится в интервале 6,2 - 8,4. Исключение составляет Ce^{IV} , гидроокись которого осаждается при значениях pH, близких к 3. Такое различие в основности дает возможность при тщательном контроле pH раствора и применении подходящих реагентов осуществить разделение тория и РЗЭ.

Разделение тория и сопутствующих ему элементов можно осуществить при помощи аммиака, едких щелочей, окислов и карбонатов металлов, органических производных аммиака или при помощи гидролитического осаждения. Методы, использующие различие в растворимости соединений тория и редкоземельных элементов подразделяются на осаждение из сильноокислых растворов и осаждение из слабоокислых или нейтральных растворов. Отделение производят фенилуксусной кислотой, *o*-толуиловой $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, 7-оксикумарин-4-уксусной кислотой $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5$, арилуksусными кислотами, 2,4-дизлорфеноксикуксусной кислотой $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$, *m*-крезокси уксусной кислотой $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, коричной кислотой $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, бензойной кислотой и бензоатом аммония, *m*-нитробензойной кислотой $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, *o*-хлорбензойной кислотой $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$, иодбензойной кислотой $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{J}$, тория анисовой кислотой $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, ванилиновой кислотой $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, малеиновой кислотой $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, фумаровой кислотой $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, себациновой кислотой $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, бензолсульфинатом натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$, тетрахлорфталевой кислотой $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_4$, камфарной кислотой $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, *n*-аминосалициловой кислотой (ПАСК) $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, *m*-оксибензойной кислотой $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, ацетилсалициловой кислотой $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$, *o*- и *n*-аминобензойными кислотами - $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, 5-иодантраниловой кислотой $\text{C}_7\text{H}_6\text{ONJ}$, сульфанилатом натрия $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{NSNa}$, нафтионатом натрия $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{NSNa}$, фенилглицин-*o*-карбоновой кислотой $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, триметилгалловой кислотой $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$, ганнином, фениларсоновой кислотой $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{As}$, пикриновой кислотой $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$, фурилатом аммония $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ и многими другими реагентами. Методики подробно описаны в соответствующих методических пособиях.

Для разделения тория и РЗЭ используется различие в прочности их комплексных соединений. Торий и РЗЭ являются специфическими комплексообразователями, осуществляющими координационную связь с аддендами преимущественно через активные атомы кислорода. Усиление прочности комплексных соединений в ряду лантанидов от La к Lu в конечном итоге связано с закономерным уменьшением ионных радиусов и постепенным увеличением ионного потенциала. Обладая большими значениями ионных потенциалов, Th и Ce^{IV} склонны образовывать с некоторыми аддендами, например оксалатами и карбонатами щелочных металлов, более прочные комплексы по сравнению с РЗЭ цериевой подгруппы. Последние члены иттриевой подгруппы мало отличаются в этом отношении от Th и Ce^{IV} ; поэтому применение описываемых методов не обеспечивает полноты разделения. Лучшие результаты даёт отделение тория оксалатом или карбонатом аммония.

Для отделения тория от РЗЭ применяются методы распределительной хроматографии, использующие в качестве сорбентов оксид алюминия и целлюлозу. Метод разделения тория и РЗЭ, основан на различном отношении этих элементов к экстракции эфиром непосредственно с целлюлозной колонки. Метод бумажной хроматографии представляет интерес из-за простоты и быстроты выполнения; он не требует дорогой аппаратуры, позволяет обнаружить незначительные количества металлов и разделить элементы, которые трудно разделяются существующими методами.

Возможность отделения тория от РЗЭ и других элементов путем сорбции на ионообменных смолах обусловлена малым радиусом и большим зарядом ионов тория. Этим объясняется сильная сорбция его катионитами из кислых растворов и трудность десорбции при действии концентрированных соляной или азотной кислот. Так как для вымывания РЗЭ с таких колонок расходуются довольно значительные объемы указанных кислот, сорбцию чаще всего осуществляют из разбавленных растворов, пользуясь для селективного вымывания тория растворами комплексообразующих агентов с определенным значением pH, например лимонной или молочной кислот.

Остановимся несколько подробнее на экстракционных методах разделения тория и редкоземельных элементов. Известно, что кислородсодержащие соединения - сложные эфиры, спирты и кетоны - в присутствии высаливателей проявляют в большинстве случаев экстракционные свойства по отношению к нитрату тория. Напротив, углеводороды, хлор-производные, нитро- и аминоксоединения, а также простые эфиры и низшие спирты почти не растворяют его.

Все соли РЗЭ они, за исключением Ce^{IV} , обладают очень малыми коэффициентами распределения между водной и органической фазами, что позволило разработать методы разделения тория и РЗЭ на основе экстракции. Для экстракционного выделения нитрата тория из смесей, содержащих нитраты РЗЭ, наиболее пригодны окись мезитила, трибутилфосфат, диэтиловый эфир, изоамиловый и гексильный спирты, диэтилкетон, метилбутил-, изобутил-, метил-амил- и метилгексилкетоны. Кроме того, растворимость некоторых клешневидных комплексных соединений также может использоваться для их разделения.

Для экстракции тория широко применяются эфиры фосфорной кислоты, особенно трибутилфосфат. В азотнокислых растворах наблюдаются высокие значения коэффициентов распределения, даже при низких концентрациях кислоты: 5-10 в 1 M HNO_3 и 100-400 в 6-15 M HNO_3 . При насыщении водной фазы, 0,1 M по HNO_3 , нитратом кальция индикаторные количества тория экстрагируются более чем на 99,9%.

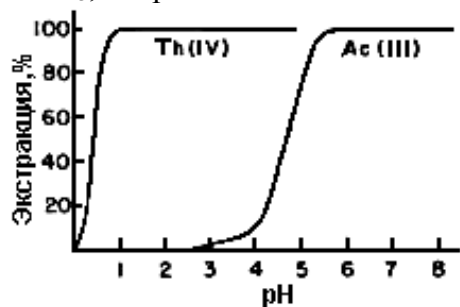
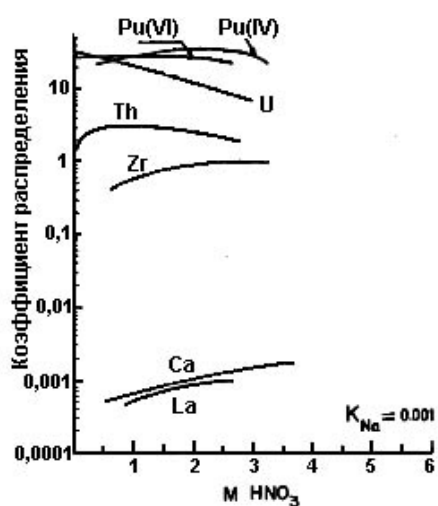


Рис. 2. Влияние величины pH на экстракцию следовых количеств актиния и тория из разбавленного раствора азотной кислоты равным объемом 0,25 M раствором α -теноилтрифторацетоном (ТТА) в бензоле.

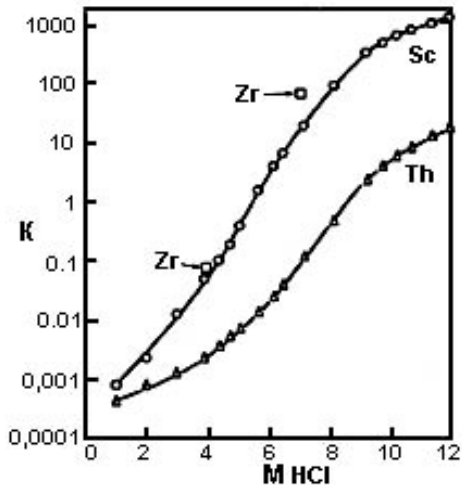
В растворах 10-12 M по HCl коэффициент распределения тория 2-10. Вследствие неудобства работы с неразбавленным вязким трибутилфосфатом его разбавляют на 10-20% по объему другими растворителями (бутиловым эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом или, чаще всего, керосином). Максимальный коэффициент экстракции тория разбавленным трибутилфосфатом равен 4 из растворов 4-8 M по HNO_3 ; чрезвычайно эффективна также экстракция тория из растворов, 0,5 M по HNO_3 и 4-6 M по NaNO_3 . Несмотря на понижение коэффициентов экстракции тория при работе с разбавленным трибутилфосфатом, метод представляет значительный интерес, так как одновременно сильно уменьшается переход примесей в органическую фазу. Для реэкстракции тория в водный раствор используют растворы азотной кислоты ниже 0,5 M. Вместе с торием экстрагируются Ce^{IV} , U^{VI} , Pu^{VI} и Pu^{IV} , Np^{VI} и Np^{IV} . Лантан и трехвалентные РЗЭ не экстрагируются в описанных условиях, но из концентрированных солянокислых растворов наблюдается значительная экстракция некоторых из них.

Большие количества тория очищают от РЗЭ экстракцией метилизобутилкетонам из растворов, 3 M по HNO_3 и 3 M по $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (коэффициент распределения 9-1). Торий затем отделяют от оставшихся после выщелачивания 10-20% нитратов РЗЭ жидкостной экстракцией этиловым эфиром, изоамиловым и гексильным спиртами, метил-изобутил-, метиламил- и метилгексилкетонами при условии 80%-ной или большей насыщенности водной фазы нитратом тория. Такой комбинированный метод дает возможность получить чистейшие препараты тория.

Рис. 3. Влияние равновесной концентрации HNO_3 в водной фазе на величину коэффициента распределения U, Pu, Th, Zr, La и Ca при экстракции метилизобутил кетонам.



Конкретные методики отделения тория от сопутствующих элементов касаются отделения тория от скандия (аммиаком в присутствии тартрата аммония, карбонатом натрия, иодатом калия фторидом аммония, щавелевой кислотой, экстракцией эфиром, хроматографическим методом на целлюлозе, экстракцией смесями органических растворителей на полосках бумаги, сублимацией ацетилацетоната), от титана (щавелевой или плавиковой кислотой, салицилатом аммония, *n*-оксифениларсоновой кислотой, хроматографией на катионите дауэкс-50), от циркония (щавелевой или плавиковой кислотой, фосфатом аммония, мышьяковой кислотой, 2,4-ди хлорфеноксиуксусной, *m*-нитробензойной или миндальной кислотой, танином, метиларсоновой, пропиларсоновой, *n*-оксифениларсоновой или фениларсоновой кислотой, хроматографическими методиками), от урана (щавелевой кислотой или оксалатом аммония, плавиковой кислотой, гексаметилентетрамином, солянокислым гидроксиламином, тиосульфатом натрия, йодной



кислотой, молибдатом аммония, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой, *m*-крезоксиуксусной коричной или бензойной кислотой, *m*-нитробензойной и *o*-хлорбензойной кислотами, анисовой или себациновой кислотой, нафтионатом натрия, методами хроматографии и экстракции) от железа (щавелевой и плавиковой кислотой, сульфатом калия, сероводородом или сульфидом аммония, ацетатом натрия, 2,4-дихлорфенокси уксусной кислотой, *a*-нитрозо- β -нафтолом, электролизом), от алюминия

Рис. 4. Влияние концентрации HCl в водной фазе на величину коэффициента распределения (ТБФ/вода) скандия, тория и циркония при экстракции в чистом, неразбавленном трибутилфосфате.

(щавелевой кислотой, едкими щелочами, селенистой кислотой, карбонатом аммония), от свинца (сероводородом, серной кислотой, электролитически), от хрома (щавелевой кислотой, в виде хромилхлорида, электролизом), от щелочных металлов (щавелевой кислотой), от щелочноземельных металлов (аммиаком, электролизом, хроматографическим методом), от бериллия (щавелевой или плавиковой кислотой, едкими щелочами, селенистой кислотой, танином, гуанидинкарбонатом, оксихинолином), от кобальта, никеля и цинка (плавиковой или щавелевой кислотой, аммиаком, электролитически), от галлия (щавелевой кислотой, едким кали, купферроном), от металлов аналитической группы сероводорода (осаждением H_2S в кислом растворе, электролизом), от марганца (щавелевой или плавиковой кислотой, в виде фторида, гексаметилентетрамином, пиридином, персульфатом аммония, сероводородом и сульфидом аммония, ацетатом натрия), от ниобия и тантала (щавелевой или плавиковой кислотой, перекисью водорода и аммиаком), от кремния (желатиной), от фосфора (щавелевой кислотой).

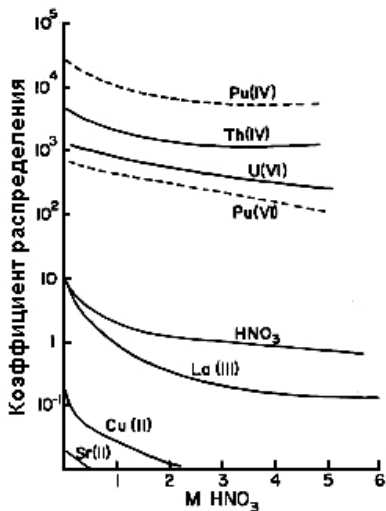


Рис. 5. Влияние концентрации HNO_3 в водной фазе на коэффициенты распределения (орг/вода) Th(IV) и некоторых примесных ионов при экстракции неразбавленным ТБФ.

В настоящее время ведётся проработка способов использования ториевого топлива в ядерной энергетике. В одном из вариантов – закрытом ториевом цикле – предполагается, что ^{232}Th будет облучаться в реакторе-размножителе (бридере) с целью накопления в нём делящегося радионуклида – ^{233}U . Облученный торий извлекается из реактора и перерабатывается с выделением из него ^{233}U , из которого затем изготавливается новое топливо для другого (энергетического) реактора.

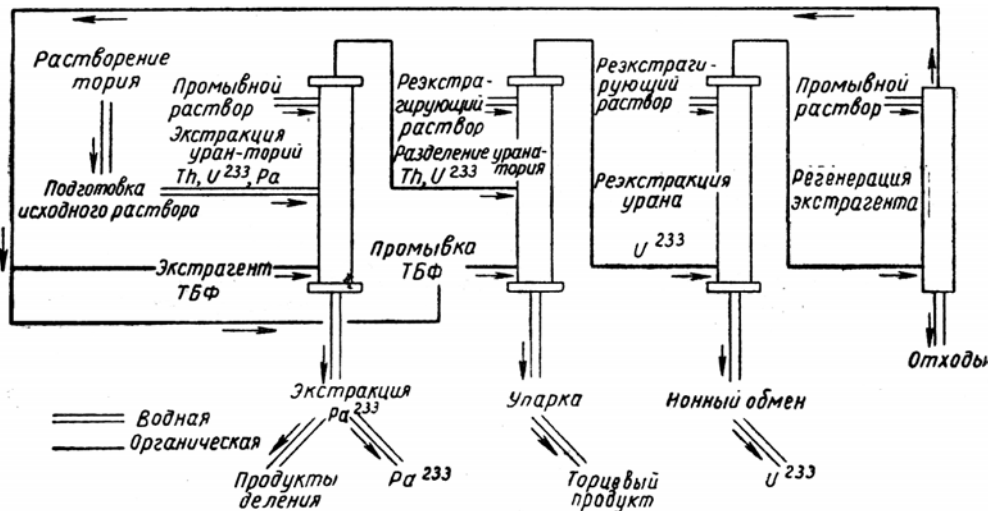


Рис. 6. Технологическая схема регенерации тория из пластинчатых ТВЭЛов.

По традиционной (мокрой) методике облучённый нейтронами торий растворяют в азотной кислоте с последующей переработкой водных растворов посредством торекс-процесса, технологическая схема которого представлена на **Рис. 6.** после растворения и получения чистых соединений тория и урана их восстанавливают до металла, из которого затем изготавливают элементы ТВЭЛов (металлический уран предварительно легируют цирконием, а к торию добавляют соответствующее количество ^{235}U для поддержания реактивности реактора на необходимом уровне). Процесс регенерации отработанных ТВЭЛов возможно можно упростить путём исключения операций выделения урана и тория, с тем чтобы отделить лишь продукты деления и проводить возможно полную дезактивацию.

В «сухом» способе переработки облучённого тория, материал перерабатывается в металлической форме. Эти методы позволяют избежать стадии восстановления соединений урана до металла, а также осложнений, связанных с растворением тепловыделяющих элементов и с применением органических экстрагентов, разлагающихся под действием радиоактивного излучения. Возможная схема такого процесса приведена на **Рис. 7.** Продукты деления удаляются настолько удовлетворительно, что обеспечивается необходимое уменьшение захвата нейтронов. Однако радиоактивность элементов остаётся на очень высоком уровне, уменьшаясь во всех операциях процесса в 10-20 раз. Поскольку при обработке расплавленными солями некоторые тугоплавкие металлы (менее реакционные, чем уран) не отделяются (особенно молибден и рений), небольшую часть тория необходимо направлять на электролитическую рафинировку, чтобы снизить концентрацию этих примесей до нескольких процентов. Если в тории содержится менее 5% этих элементов, то их присутствие не оказывает вредного влияния на металл и потеря нейтронов, поглощаемых этими элементами, остаётся в допустимых пределах.

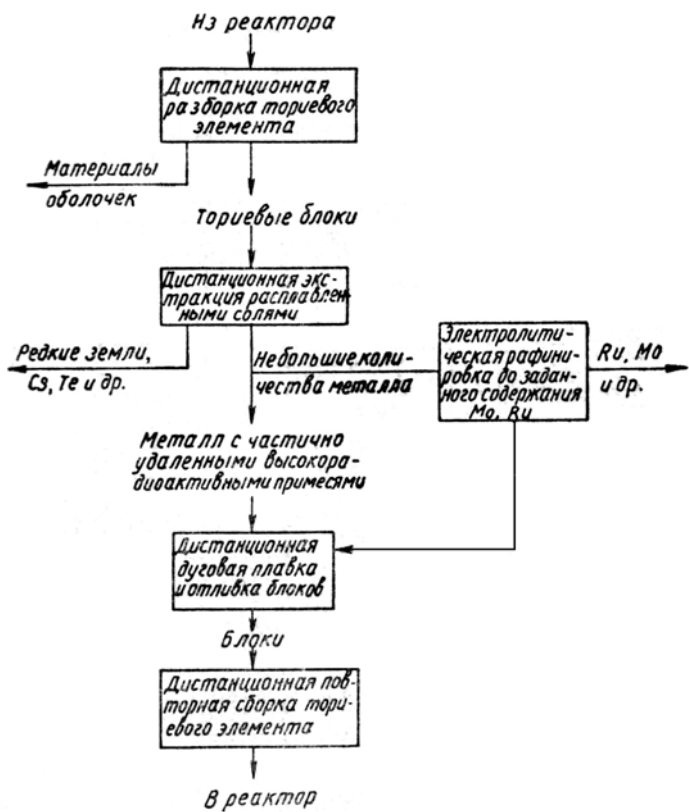


Рис. 7. Технологическая схема пирометаллургической переработки ториевых тепловыделяющих элементов.

3. АНАЛИЗ ПРИМЕСЕЙ В ТОРИИ

Присутствие примесей в ториевых препаратах является следствием их наличия в монаците и других видах сырья, частично – результатом коррозии материалов оборудования в процессе производства. Наличие их в тории влияет как на степень использования нейтронов в реакторах-размножителях, так и на химические и физические свойства ториевого материала.

В качестве примера, остановимся на химическом анализе металлического тория.

3.1 Классификация примесей в тории

Механические и физические свойства тория сильно зависят от некоторых примесей, таких как углерод, кислород, азот, водород, бериллий, алюминий, железо, кремний и цирконий. Например, добавление 0,25% углерода в три раза повышает предел прочности при растяжении с соответствующим снижением пластичности. Все элементы, которые оказывают аналогичное влияние на свойства большинства металлов, относят к первой группе. Однако в тории они присутствуют в настолько незначительных количествах, что их влияние на их свойства мало.

Вторая группа примесей влияет на пригодность тория для использования его в качестве ядерного горючего. Вследствие того, что эти элементы обладают большим поперечным сечением захвата тепловых нейтронов, они могут сильно снизить полезное использование нейтронов в процессе облучения. Поглощающий нейтроны ^{238}U , разбавляет ^{233}U , образующийся в результате процесса воспроизводства ядерного горючего. Элементы, присутствие которых нежелательно: гадолиний, диспрозий, эрбий, европий, самарий, литий, индий, кобальт, кадмий, бор, серебро, хлор и уран.

Третья группа состоит из всех других примесей, влияние которых пока не ясно. Некоторые из них могут влиять на такие химические свойства, как коррозия в различных средах.

Табл. 3. Анализы образцов металла, полученных с применением эймского процесса восстановления фторида тория кальцием.

Первая группа		Вторая группа		Третья группа	
Элемент	Содержание $\times 10^{-4}\%$	Элемент	Содержание $\times 10^{-4}\%$	Элемент	Содержание $\times 10^{-4}\%$
C	230	U	1,9	Na	10
N	64	Gd	1.8	Cu	1
O	1350	Dy	0,6	Ca	<10
Be	150	Er	0,2	Mg	10
Al	20	Cd	<0,2	Zn	<10
Fe	140	B	0,6	Ni	10
Si	10	Ag	0,3	Cr	6
Zr	400	Co	<1	Pb	3
		Li	<1	Sn	2
				J	2-20
				Ce	20-100
				Ga	<2
				Ti	3
				Mo	3

3.2 Методы определения элементов в металлическом тории

Содержание большей части примесей определяется спектрально, поскольку химические методы более сложны. Однако и спектральные методы требуют химических методов определений для приготовления стандартов. Часто применяются химические методы обогащения, позволяющие отделить примеси и повысить содержание определяемых групп элементов, таких, как редкие земли, а также титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден и вольфрам.

Алюминий. Металл растворяется в азотной кислоте, содержащей следы плавиковой кислоты, и торий осаждается щавелевой кислотой. Аликвотная часть раствора после центрифугирования упаривается досуха, щавелевая кислота разрушается путём обработки концентрированной серной кислотой и прокаливанию, после чего осадок сплавляется со смесью тетрабората и карбоната натрия. Расплав растворяется в воде и фильтруется. Алюминий затем определяется флуорометрически с понтрахромом сине-чёрным марки Р. Для анализа применяют также 8-оксихинолин в хлороформе. Чтобы предотвратить экстракцию тория, применяется либо 4-сульфофениаларсоновая кислота, либо буферный раствор концентрированной уксусной

кислоты как комплексообразователь. Вредное влияние железа устраняется путём проведения до операции экстракции комплексования с 1,10-фенантролином. Также применяют спектрофотометрический способ, основанный на измерении поглощения оксихинолинового комплекса хлороформенного экстракта из 6М уксусного раствора как при 385 нм, так и при 480 нм. В этом случае необходимость восстановления или комплексообразования железа исключена.

Углерод. Обычно используют метод сжигания при низком давлении. Способы сжигания различаются по типу применяемых нагревателей, по схеме очистки кислорода, по способу окисления СО и по способу измерения количества выделяющегося СО₂.

Водород. Способ вакуумного выделения водорода, состоящий в нагревании металла в вакууме, в процессе которого выделяется водород, не применяется широко для определения содержания водорода в тории. Иногда образец растворяется в предварительно дегазированном расплавленном олове, не содержащем углерода, при 1150°. Выделяющийся газ собирается и анализируется методом фракционного вымораживания. Чаще используется метод вакуумной плавки.

Железо. Тиоцианат – классический реагент для колориметрического определения железа – используется и для определения железа в тории. Раствор, содержащий торий, вводится борная кислота, чтобы связать в комплекс фтор, используемый на операции растворения, после чего добавляется тиоцианат аммония. Сразу же проводятся спектрофотометрические измерения при длине волны 480 нм. Железо в тории можно также определять по жёлтой окраске иона трёхвалентного железа в хлоридных растворах. Орто-фенантролин является наиболее распространённым реагентом для колориметрического определения железа в тории, из-за его чувствительности и большей стабильности окраски.

Азот. Для определения азота применяются различные варианты микроаналитической методики Къелдаля, а также метод вакуумной плавки.

Кислород. В результате селективного растворения металла соляной кислотой остаётся нерастворимый осадок – оксид тория. Однако обычно кислород определяют методом вакуумной плавки, а также метод капиллярной ловушки.

Кремний. Применяется обычный спектрофотометрический метод, предусматривающий реакцию диоксида кремния с молибдат-ионом в кислой среде с последующим восстановлением различными восстановителями образующейся кремне-молибденовой кислоты до гетерополярного комплекса, имеющего синюю окраску.

Цирконий. Цирконий экстрагируется из тория в 2М азотной кислоте 0,5М раствором теноилтрифторацетона в четырёххлористом углероде. Экстрагированный цирконий определяется спектрофотометрически при помощи кверцетина или хлораниловой кислоты. Возможно ионообменное разделение циркония и тория сильно основной смолой дауэкс-1 в хлоридной форме, с последующим определением циркония с помощью хлораниловой кислоты.

Бор. Применяются способы, основанные на окрашивании бората щелочного металла с куркумой в определённых условиях. Здесь метилборат отгоняется из пробы раствора, к которому добавляется метиловый спирт и ионы кальция и поглощается раствором извести или гидроксида натрия. Спиртовой раствор бората упаривается досуха, окраска выделяется с помощью куркумы и щавелевой кислоты. После упаривания этого раствора досуха, продукт экстрагируется этанолом и окраска раствора измеряется спектрометрически.

Кадмий определяется спектрофотометрически с помощью дитизна.

Хлор определяется нефелометрически.

Редкие земли определяют спектрофотометрически, но их надо предварительно отделить от тория. Используют такие способы, как возгонку, осаждение (например, в виде йодатов, или оксалатов), или хроматографическое разделение РЗЭ и тория. Экстракционные методы не требуют предварительного разделения (например, экстракция салицилата тория смесью этилацетата и диэтилового эфира).

Уран. Для определения содержания урана в тории используется флуоресценция урана под действием ультрафиолетового света (например, флуоресценция в стеклообразной фосфорной кислоте). Обычно флуорометрическое определение урана проводят в расплаве фтористого натрия, смесях фторидов щелочных металлов или смесях карбонатов и фторидов щелочных металлов. Лучшие результаты даёт предварительное отделение урана от тория (например, экстракцией трибутилфосфатом или гексоном, или методом целлюлозной колонки). После экстракции трибутилфосфатом уран определяют спектрофотометрически с помощью 8-оксихинолина.

Кальций и магний определяют путём гомогенного осаждения тория мочевиной в присутствии формиона с последующим титрованием кальция и магния в фильтрате трилоном.

Хром. Реакция хромат-иона с дифинилкарбазидом с образованием интенсивно окрашенного пурпурного комплекса является основой спектрофотометрических методов. Обычно образец растворяют в азотной кислоте, содержащей следы плавиковой кислоты. К раствору добавляется фосфорная кислота, после чего

кипячением удаляются оксиды азота. Хром окисляется добавлением перманганата калия и повторным кипячением раствора. Избыток перманганата разлагается соляной кислотой. Окраску получают добавлением дифинилкарбазида в ледяной уксусной кислоте, поглощение определяют при длине волны 550 нм.

Медь определяют спектрофотометрически с диэтилдитиокарбаматом. Раствор металла обрабатывается лимонной кислотой для связи тория в комплекс, а затем пирофосфатом для исключения помех со стороны железа и марганца, диметилглиоксимом для связывания никеля и кобальта, а также раствором аммиака для поддержания pH выше 9. Окраска появляется после добавления диэтилдитиокарбамата натрия. После этого проводят экстракцию изоамиловым спиртом. Интенсивность окраски измеряют спектрофотометрически при 440 нм.

Фтор определяют приогедролитическим способом, в котором торий реагирует с перенретым паром в платиновой трубке, освобождая фтористый водород, который затем титруется нитратом тория с использованием в качестве индикатора ализаринсульфата натрия.

Свинец определяют полярографическим методом.

Марганец определяют колориметрически путём окисления его до перманганата в кислых растворах.

Молибден определяют тиоцианатным методом.

Никель определяют диметилгликсидным методом. Предварительная экстракция диметилглоксимата двухвалентного никеля перед определением интенсивности окраски диметилглоксимата трёхвалентного никеля исключает вредное влияние таких элементов, как кобальт и медь.

Титан определяют экстракцией смесью 8-оксихинолята с хлороформом, полярографически или пероксидным методом. Титан отделяется от тория перед его спектрографическим определением.

Цинк определяют полярографически. Другой способ основан на экстракции цинка дитизоном в присутствии тиосульфата с последующим спектрофотометрическим определением.

3.3 Спектральный анализ тория

Выбор металлического тория высокого качества для использования в реакторах определяется не только содержанием тех примесей, которые влияют на физические и механические свойства металла, но и содержанием примесей, имеющих большое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов. Различные элементы сильно различаются по своим эффективным сечениям поглощения, поэтому содержание одних элементов в тории не должно превышать десятитысячной доли процента, тогда как содержание других может составлять несколько процентов. Таким образом, возникает задача определения содержания примесей многих элементов, причём в некоторых случаях с исключительно высокой точностью. Поскольку методы эмиссионного спектрального анализа особенно удобны для одновременного определения большой группы элементов, они широко используются для спектрального анализа тория.

Спектр излучения тория очень сложен, поэтому используются методы предварительного отделения примесей от основного вещества.

Метод фракционной возгонки с носителем основан на принципе селективного испарения, позволяющего уменьшить интенсивность или даже устранить сложный спектр тория. Возгонка разбивается на этапы: 1) перевод металлического образца в соединение, летучесть которого очень мала; 2) добавление к образцу небольшого количества вещества носителя; 3) испарение носителя и более летучих примесей из пробы оксида тория под действием тепла дугового разряда постоянного тока; 4) возбуждение свечения возогнанных примесей в плазме дуги. Испарение носителя увеличивает диффузию более летучих примесей в плазму разряда, что повышает чувствительность метода и способствует отделению более летучих примесей от тугоплавкого оксида тория. Носитель добавляется к образцам в таком количестве, чтобы независимо от изменения содержания примесей процесс испарения образца определялся и регулировался носителем. Функция носителя – создание в процессе испарения достаточного количества паров, чтобы стабилизировать дуговой разряд. В качестве носителя применяются добавки: 6% хлорида серебра, 10% оксида галлия, 2% оксида галлия и смесь 2% оксида галлия и 3% хлорида серебра. Торий переводят в оксид прокаливанием мелкой стружки при 750-800° или прокаливанием высаженного из раствора гидроксида тория.

Особенно важно при анализе тория определение бора, обладающего большим сечением захвата тепловых нейтронов. Метод возгонки с использованием длин волн аналитических линий 2497,7 и 2496,8 при использовании стандартных спектров от тория без бора, позволяет получить хорошие результаты при определении тория.

По методу проводящего брикета, смесь измельчённого оксида тория и порошка слоистого графита изготавливаются проводящие брикеты, которые служат образцами. Брикеты формируются путём штамповки при высоком давлении. Искры высокого напряжения проскакивают между проводящим брикетом и

электродом. В точке, в которую удаляет искра, создаются очень высокие температуры, что приводит к локализованному взрывному испарению как из примешенного проводника, так и оксида тория.

Поскольку здесь сложный спектр тория не подавляется, требуются спектрографы с высокой дисперсией. В тоже время, поскольку при использовании метода проводящего брикета селективное испарение почти не имеет места, летучие и тугоплавкие примеси определяются с одинаковой лёгкостью и точностью. Линии тория могут служить превосходными внутренними стандартами для определения всех примесей.

Табл. 4. Аналитические пары линий, используемые при определении часто встречающихся примесей (длины волн – в ангстремах).

	Интервал концентраций, $\times 10^{-4}\%$
Fe 2599,39	20-600
Th 2603,57	
Be 3130,42	10-500
Th 3142,85	
Mg 2802,69	20-600
Th 2816,08	
Al 3961,53	10-600
Th 3923,81	
Ca 3933,66	20-600
Th 3895,42	
Si 2516,123	30-600
Th 2534,61	
Ni 3012,00	20-600
Th 2993,07	
Zr 3496,21	100-1200
Th 3489,83	
Zr 3496,21	250-4000
Th 3491,579	

Заметим, что от сложного линейчатого спектра тория можно избавиться, если предварительно отделить примеси от ториевой основы химическим способом (экстракцией, адсорбцией на активированной целлюлозе, ионообменной хроматографией и т.п.).

Некоторые схемы обогащения тория редкими землями основаны на отделении тория от редких земель с помощью активированной (обработанной азотной кислотой) целлюлозы. Для десорбирования редких земель из колонки используется 2*N* раствор HNO_3 .

Стабильность этилендинитрилтетрауксусных комплексов РЗЭ увеличивается с атомным номером. Сам торий значительно сильнее связывается в комплексе, чем любой из РЗЭ. Таким образом, по мере того, как рН раствора, содержащего РЗЭ, торий и комплексообразующий агент понижается, первыми диссоциируют комплексы, в состав которых входят лёгкие редкие земли, за ними идёт диссоциация комплексов, содержащих РЗЭ со всё большими атомными номерами, и, наконец, диссоциируют комплексы, в состав которых входит торий. Этот принцип используется для обогащения тория иттрием и лантаном.

Один из методов разделения основан на способности катионообменных смол к преимущественной адсорбции ионов большого заряда. Четырёхзарядные ионы тория задерживаются смолой при промывании колонки 4*M* соляной кислотой, тогда как трёхзарядные ионы редких земель легко вымываются. С помощью этого метода достигается полное разделение РЗЭ и проводится количественное извлечение редких земель. Одновременно от РЗЭ отделяются прочие элементы.