

УДК 546.718

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ ТЕХНЕЦИЯ

B. И. Спицын, А. Ф. Кузина, А. А. Облова

Рассмотрены проведенные в последние годы в Советском Союзе и за рубежом работы в области химии и технологии технеция, позволяющие обсудить его свойства в свете периодического закона элементов Д. И. Менделеева. Включена глава об истории открытия технеция, поскольку до настоящего времени можно встретить в литературе неправильные сообщения о поисках и открытиях этого элемента.

Библиография — 129 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1947
II. История открытия	1949
III. Источники сырья и способы получения	1950
IV. Химические свойства	1951

I. ВВЕДЕНИЕ

С интенсивным развитием ядерной энергетики все более актуальными становятся проблемы, связанные с переработкой ядерного горючего, главными из которых являются регенерация урана и плутония, а также извлечение из отходов атомной промышленности наиболее ценных изотопов, используемых в различных областях техники.

Среди продуктов деления урана особый интерес представляет малоизученный изотоп технеций-99, первый искусственно-радиоактивный элемент, найденный в природе в незначительных количествах. В качестве сырья для его получения используются отходы атомной промышленности^{1, 2}. Наличие у технеция уникальных сверхпроводящих³, антикоррозионных^{4, 5}, катализических свойств^{6, 7}, высоких температур плавления (2200° С)⁸, кипения (4700° С)⁹ делает его перспективным материалом для новой техники — жаропрочных, антикоррозионных, сверхпроводящих конструкций.

Изучение свойств технеция — переходного элемента с незастроенной внешней *d*-электронной оболочкой, способствует выяснению природы химической связи. У технеция, так же как и у его аналогов по подгруппам и периодам, наблюдается многообразие комплексных соединений с необычными структурными формами, синтез которых представляет трудную экспериментальную задачу ввиду малой устойчивости соединений и радиоактивности элемента. Наряду с классическими структурами — тетраэдрами, октаэдрами — встречаются соединения технеция, построенные по новому правилу циклов, примером которых служат кластеры — биядерные комплексы^{10, 11}.

Исследование структур соединений технеция и рения показало, что величины элементарных ячеек соединений технеция больше, чем у изоструктурных с ними соединений рения, хотя атом технеция меньше атома рения (табл. 1). Этот эффект можно объяснить, по-видимому, более ион-

ТАБЛИЦА 1

Параметры элементарных ячеек соединений технеция и рения

Соединение	Параметры ячейки, Å	Ссылка
$K_2[TcCl_6]$	$a=9,89$	12
$K_2[ReCl_6]$	$a=9,84$	12
$[TcO_2Py_4]Cl \cdot 2H_2O$	$a=14,40; b=12,34; c=15,06$	13
$[ReO_2Py_4]Cl \cdot 2H_2O$	$a=13,95; b=12,04; c=15,04$	13
$[ReO_2Py_4]Cl \cdot 2H_2O$	$a=13,592; b=11,973; c=15,55$	14
$K_5[Tc(CN)_6]$	$a=12,106$	15
$K_5[Re(CN)_6]$	$a=12,033$	15
K_2TcH_9	$a=9,64; c=5,56$	16-18
K_2ReH_9	$a=9,607; c=5,508$	16-18

ным характером связи технеций — лиганд по сравнению со связью рений — лиганд, в которой преобладает большая доля ковалентности.

Соединения рения более устойчивы в растворе, что следует из данных¹⁹ спектрофотометрического исследования комплексов $(PyH)_2[ReCl_6]$ и $(PyH)_2[TcCl_6]$ (рис. 1).

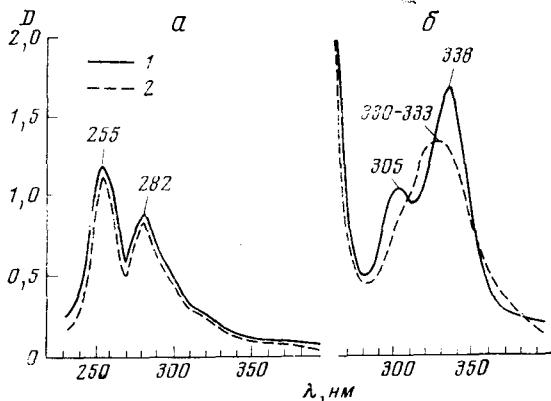


Рис. 1

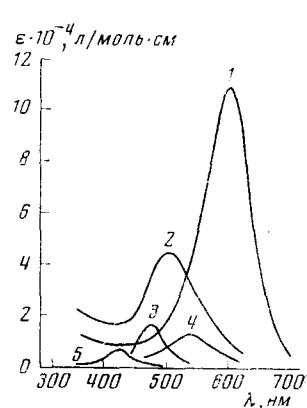


Рис. 2

Рис. 1. Изменение спектров поглощения во времени: а — $(PyH)_2[ReCl_6]$; б — $(PyH)_2[TcCl_6]$; 1 — начало образования соединения; 2 — через сутки

Рис. 2. УФ-спектры комплексных соединений технеция с метиловым фиолетовым (1), тиоцианатом (2), α -бензилдиоксимом (3), α -фурилдиоксимом (4), о-циклогександион-1,2-диоксимом (5)

Технеций входит в одну из тех групп системы элементов, для которых характерны четко выраженные свойства комплексообразователя²⁰. Способность технеция образовывать окрашенные комплексы с большими значениями величин коэффициентов молярного погашения успешно используется в аналитической химии элемента (рис. 2)². Способы извлечения технеция из промышленных растворов, его очистка (отделение от радиоактивных и стабильных элементов), получение металлического технеция основаны на процессах комплексообразования. Таким образом, химия элемента, по существу, является химией его комплексных соединений, но в отличие от «типовых» комплексообразователей — элементов

группы платины — технеций, так же как и рений, образует менее устойчивые соединения. Тем не менее, как показывает опыт, в определенных условиях могут существовать соединения технеция как в растворе, так и в твердой фазе.

Большой интерес представляет рассмотрение свойств технеция в сравнении с его ближайшими аналогами по периоду и группе; в обзоре не ставилась задача представить развернутое описание многих опубликованных работ в области химии технеция (количество которых достигло в настоящее время более тысячи).

II. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТЕХНЕЦИЯ

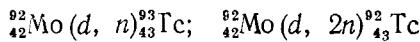
Существование элемента «43» было предсказано Д. И. Менделеевым на основании периодического закона²¹. Многие авторы заявляли об открытии аналога марганца и даже предлагали ему названия: ильмений (Герман, 1846 г.)²², девий (Керн, 1877 г.)²³, люций (Баррайр, 1896 г.)²⁴, ниппоний (Огава, 1908 г.)²⁵.

Позднее, в 1925 г., Ноддак, Таке и Берг²⁶, основываясь на анализе построения периодической системы элементов, интерполировали свойства соседних элементов и описали физические свойства экамарганца. Ими было проведено обширное исследование рентгеновского спектра концентратов различных руд, включая платиносодержащие минералы — колумбит и другие. Исследователи предполагали, что выделили препарат, содержащий 0,5% экамарганца; они назвали его мазурием. Однако это открытие вскоре было опровергнуто Прандтлем²⁷. В процессе поиска элемента «43» был открыт рений²⁸. В 1927 г. Звягинцев, Селяков и Корсунский²⁹ вновь изучили платиносодержащие минералы и пришли к выводу, что в них элемент «43» отсутствует.

Изучение строения и свойств атомного ядра привело к предположению, что элементы, не обнаруженные в то время в природе, являются неустойчивыми, и поэтому их возможно только синтезировать.

Основываясь на периодическом законе элементов, а также благодаря успехам современной физики — созданию атомных реакторов и ускорителей — Серге и Перье в 1937 г.^{29, 30} удалось получить технеций после безуспешных 70-летних поисков его в природе. Ученые подтвердили, таким образом, возможность получения искусственным путем элементов превращением одних элементов в другие.

Первые незначительные количества элемента ($\sim 10^{-10}$ г) были получены на циклотроне в Беркли по реакциям:



В 1938 г. Сиборг обнаружил долгоживущий изотоп ${}^{99}\text{Tc}$. Позднее Серге с сотр. выделили этот изотоп технеция из продуктов деления урана³⁰.

В настоящее время известно 16 изотопов технеция с массами от 92 до 107 и 6 изомеров³¹. Все изотопы технеция радиоактивные, что хорошо согласуется с правилом Щукарева — Маттауха.

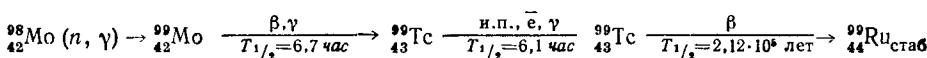
Значения величин периодов полураспада изотопов технеция исключают возможность нахождения первичного технеция в земной коре. Обнаруженные³² незначительные количества технеция (10^{-9} г на 1 кг урановой смолки) есть результат спонтанного деления урана; возможность присутствия технеция в других минералах может быть объяснена реакциями взаимодействия космических нейтронов с молибденом, рутением или ниобием.

Итак, первичный технеций, существовавший в природе несколько миллиардов лет тому назад при формировании Земли, исчез в результате процесса радиоактивного распада. Сейчас может существовать в природе только тот технеций, который образовался в результате вторичных ядерных процессов на Земле. Вместе с тем обнаружены слабые линии ионизированного технеция в спектре Солнца³³ и молодых звезд^{34, 35}. Наличие технеция в составе некоторых звезд в количествах, соизмеримых с содержанием элементов-аналогов, дает возможность предполагать, что технеций образуется в звездах и в настоящее время. Этот факт имеет большое значение для разработки космогонической теории происхождения химических элементов, которая опровергает теорию дозвездного образования элементов и утверждает, что звезды являются постоянно действующими «фабриками» химических элементов.

III. ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Знание химии технеция как переходного элемента, способного образовывать разнообразные комплексные соединения, дает возможность разработать способы его получения.

Источником сырья для выделения технеция-99 в настоящее время служат продукты деления урана-235, в которых он был впервые обнаружен в 1939 г. Ганом и Штрассманом³⁶. Технеций-99 образуется также при взаимодействии молибдена с медленными нейтронами:



Достигнуть большого содержания технеция-99 при использовании этого сырья очень сложно. Так, облучение одного килограмма молибдена потоком $\sim 8 \cdot 10^{13}$ нейtron/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ в течение года дает возможность накопить Тс в количестве 60 мг³⁷.

Для извлечения технеция из сырья используются различные методы, которые можно расположить по степени их эффективности в следующем порядке: экстракционный, ионообменный, осадительный, дистилляционный, электрохимический. В промышленных условиях получение технеция осуществляется, как правило, комбинированными приемами — сочетанием осадительного и экстракционного, ионообменного и экстракционного методов и др.

Как в Советском Союзе, так и за рубежом на протяжении многих лет разрабатывались различные технологические схемы получения технеция из растворов атомной промышленности. В данном обзоре рассмотрены те способы, при использовании которых были получены значительные количества технеция³⁸⁻⁴². Из зарубежных работ интерес представляет используемая на газодиффузионном заводе в США технология выделения технеция при переработке гексафторида урана^{39, 40}. Метод основан на близком сходстве физико-химических свойств летучих соединений — гексафторидов урана и технеция, образующихся при фторировании регенерируемого урана. Их разделение осуществлялось сорбционным способом; конечная очистка технеция достигалась методом экстракции.

Извлечение технеция из растворов атомной промышленности представляет сложную технологическую задачу, причем особое значение приобретает проблема сбросных растворов. Важно, чтобы количество их не увеличивалось при введении дополнительных технологических ступеней, относящихся к концентрированию технеция. Этому требованию отвечает только сорбционная технология с использованием ионообменников.

Запатентованы^{41, 42} ионообменные способы концентрирования технеция с применением высокоосновных смол; элюирование проводили азотной кислотой, для очистки использовали метод экстракции с помощью метилэтилкетона. В Советском Союзе также разработан и осуществлен ионообменный способ извлечения технеция в сочетании с экстракцией ацетоном и осаждением в виде гептасульфида технеция^{2, 38}. Ионообменный способ извлечения технеция выгодно отличается от многих других и позволяет достаточно хорошо отделить технеций от рутения. В работах³⁸⁻⁴⁴ показана возможность применения высоко- и низкоосновных органических ионообменников различного химического состава и структуры.

Рассматривая ионообменные свойства технеция с точки зрения периодической системы элементов, следует отметить, что перренат-ион и пертехнетат-ион хорошо сорбируются анионитами в широком диапазоне pH растворов. Перманганат-ион восстанавливается ионитами, что исключает возможность применения ионного обмена для марганца(VII). Марганец(II) умеренно сорбируется катионитами.

Селективность смол по отношению к иону $[TcO_4]^-$ обусловлена как свойствами самих смол, так и особой структурой иона, его склонностью к комплексообразованию и низкой степенью гидратации.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Структура внешних электронных оболочек атома технеция с конфигурацией $4d^6 5s^1$ ($S\frac{9}{2}$)^{45, 46} (в некоторых обзорных работах — $4d^5 5s^2$ ($S\frac{5}{2}$))^{47, 48}) обусловливает его свойства как переходного элемента второго ряда d -группы (Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd и Ag)⁴⁹. Такая структура электронных оболочек определяет несколько возможных степеней окисления технеция от +7 до -1, склонность его к диспропорционированию, гидролизу, образованию гидридов, соединений со связью металл — металл и вообще к комплексообразованию, играющему важную роль в химии элемента.

По химическим свойствам технеций и рений близки между собой и заметно отличаются от марганца, несмотря на некоторую аналогию в стереохимии их некоторых соединений: в образовании оксо-анионов — $[MO_4]^-$, $[MO_4]^{2-}$; окислов — M_2O_7 , MO_2 ; гексагалоидных комплексов — $[MHal_6]^{2-}$; π-комплексов — $[M(CN)_6]^{3-}$, $M_2[CO]_{10}$, $M[CO]_5Cl$. Однако для марганца характерна низшая степень окисления +2; так как вследствие спин-свободной d^5 -электронной конфигурации данная степень окисления является более устойчивой, чем марганец(VII), d^6 . Марганец(II), d^5 , осуществляется главным образом в ряде высокоспиновых комплексов и в простых катионных соединениях, преимущественно с ионной связью. В семивалентном состоянии марганец неустойчив и является сильным окислителем. Для технеция и рения характерно семивалентное d^6 -состояние со слабой тенденцией к восстановлению, о чем свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных и ионизационных потенциалов VII:

Окислительно-восстановительные потенциалы, в

$[MnO_4]^-/MnO_2$	-1,69 ⁵⁰
$[TcO_4]^-/TcO_2$	-0,738 ⁵¹
$[ReO_4]^-/ReO_2$	-0,510 ⁵²

Ионизационные потенциалы, эв⁵³

Mn	122
Tc	95
Re	79

Такое отличие свойств технеция и рения от свойств марганца объясняется строением электронных оболочек этих элементов. Особенностью внешней $4d$ -электронной оболочки атома технеция, так же как и $5d$ -оболочки его ближайшего аналога рения, является удаленность от ядра их электронов по сравнению с электронами, находящимися на $3d$ -оболочке

марганца. В связи с этим значительно ослабляется взаимодействие положительного заряда с внешними электронами и усиливается спаривание электронов, увеличивается расщепление уровней под действием поля лиганда, которое приводит к образованию у технеция и у рения характерных для них низкоспиновых комплексов; марганец, как правило, образует высокоспиновые комплексные соединения. Примером могут служить галогенидные *o*-фенилен-бис-диметилдиарсновые комплексы $Tc(II)-[TcDiars_2Hal]^0$ ⁵⁴ с конфигурацией d^5 , спин-спаренные с $\mu_{\text{эфф}} = 1,9 \div 2,1 \mu_B$, что соответствует наличию одного неспаренного электрона. Аналогичное соединение марганца(II) является спин-свободным комплексом. Исключение в химии марганца составляют низкоспиновые комплексы $Mn(II)$ с одним неспаренным электроном состава $[Mn(CN)]^{4-}$, $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$; для марганца(III) также известен комплекс $[Mn(CN)_6]^{3-}$ с двумя неспаренными электронами⁴⁹. Во всех этих случаях спаривание электронов произошло под влиянием лиганда сильным полем.

Частично заполненная d -оболочка и наличие «лишних» (не участвующих в связи с лигандами) электронов, количество которых увеличивается с понижением степени окисления технеция и рения, открывают дополнительные возможности взаимодействия между электронами атомов металла с образованием связи металл — металл. Рений и технеций начинают проявлять склонность к образованию таких соединений, начиная со степени окисления +4 в виде ReO_2 и TcO_2 ⁵⁵.

До последнего времени встречаются в обзорной литературе⁴⁹ представления о том, что как для марганца, так и для всей первой группы переходных элементов характерно наличие аква-ионов, которые якобы в химии технеция и рения не имеют большого значения. Однако работами ряда авторов показано^{56, 57}, что рений и технеций в степени окисления +2, +3, +4 образуют аква-комpleксы. В высшей степени окисления $Tc(VII)$, имеющий d^0 -электронную конфигурацию, образует комплексные соединения с координационным числом 4 в виде иона $[TcO_4]^-$, который аналогичен не только марганцу(VII), $[MnO_4]^-$, и рению(VII), $[ReO_4]^-$, но и хлору(VII), $[ClO_4]^-$, иоду(VII), $[IO_4]^-$, брому(VII), $[BrO_4]^-$, рутению(VII), $[RuO_4]^-$, и нептунию(VII), $[NpO_4]^-$ ^{49, 58, 59}.

Исследованиями методом колебательной спектроскопии удалось показать, что такой тетраэдрический ион, как $[TcO_4]^-$ с точечной симметрией T_d , устойчивый в водном растворе⁶³, в кристаллических соединениях претерпевает изменения^{62, 64, 65}. Сильное влияние на строение аниона оказывает природа катиона, что подтверждается данными⁶² анализа колебательных спектров пертехнетатов, из которого следует, что величина внутриструктурального поля уменьшается с ростом ионного радиуса катиона.

Технециевая кислота представляет собой темно-красные гигроскопичные кристаллы, отвечающие формуле $H[TcO_4]$ ⁶⁶; структура ее до сих пор не установлена; неизвестно, соответствует ли безводная кислота стереохимически составу $Tc_2O_7 \cdot H_2O$ или $H[TcO_4]$, выяснение чего представляет несомненный интерес. Сила кислот элементов VII группы при переходе от главной к побочной подгруппе падает. Известно, что в водных растворах $H[ClO_4]$ очень сильная кислота и окислительная способность перхлоратов выше, чем перманганатов; $H[MnO_4]$ по силе соответствует HCl ; $H[TcO_4]$ слабее этих кислот, но сильнее $H[ReO_4]$.

Для всех трех кислот: $H[ReO_4]$, $H[TcO_4]$, $H[MnO_4]$, равно как и для сходной с ними по структуре хлорной кислоте $H[ClO_4]$, характерно образование труднорастворимых солей с рядом катионов: Tl^{3+} , Cs^+ , нитроном, тетрафениларсонием $[(C_6H_5)_4As]^{+}$, тетрафенилфосфонием $[(C_6H_5)_4P]^{+}$. Соли всех четырех кислот изоморфны.

Известно, что пертехнетаты щелочных металлов и аммония кристаллизуются в структуре шеелита, в тетрагональной сингонии, а $\text{Cs}[\text{TcO}_4]$ — в ромбической. $\text{Tl}[\text{TcO}_4]$ также имеет ромбическую сингонию (D_{2h}^{16} — P_{nma} , $z=4$, так называемый псевдошееелитный тип) ^{60, 61}.

Пертехнетаты, как и перренаты, в растворе бесцветны, в отличие от солей марганцевой кислоты — перманганатов, имеющих фиолетово-красный цвет. В связи с этим необходимо отметить, что хромофорные свойства от Mn к Tc и Re резко падают. Окраска пертехнетатов с некоторыми органическими катионами (берберинием, метиловым фиолетовым) есть результат хромофорных свойств катионов.

Из свойств пертехнетатов обращает на себя внимание образование кристаллогидратов при переходе от катионов — металлов I группы к металлам II и III групп. Растворимость по подгруппам сверху вниз с увеличением ионного радиуса катиона уменьшается ($\text{K}[\text{TcO}_4]$ — 2,130 г/100 г, $\text{Cs}[\text{TcO}_4]$ — 0,412 г/100 г раствора) ⁴⁷.

В последние годы синтезированы соединения технеция(VII) состава: $\text{Pr}[\text{TcO}_4]_3$; $\text{Pr}[\text{TcO}_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pr}[\text{TcO}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}[\text{TcO}_4]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁶; $\text{Ba}_3[\text{TcO}_5]_2$, $\text{Sr}_3[\text{TcO}_5]_2$, $\text{Ca}_3[\text{TcO}_5]_2$, $\text{Ba}[\text{TcO}_4]_2$, $\text{Sr}[\text{TcO}_4]_2$, $\text{Ca}[\text{TcO}_4]_2$, $\text{Ba}_5[\text{TcO}_6]_2$, $\text{Sr}_5[\text{TcO}_6]_2$, $\text{Ca}_5[\text{TcO}_6]_2$, $\text{Ba}[\text{Na}_{0.5} \cdot \text{Tc}_{0.5}] \text{O}_3$, $\text{Sr}[\text{Na}_{0.5} \cdot \text{Tc}_{0.5}] \text{O}_3$; $\text{Ba}[\text{TcO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{TcO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{TcO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{TcO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{TcO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁶⁷.

Элементы VII группы главной подгруппы являются преимущественно неметаллами как в низших, так и в высших степенях окисления. Элементы побочной подгруппы (Mn , Tc , Re) уже четко проявляют металлические свойства в низших валентных формах, но остаются неметаллами в семивалентном состоянии. Для этой подгруппы характерно большое сходство элементов по рядам (по периодам) в отличие от элементов главной подгруппы.

ТАБЛИЦА 2
Физико-химические свойства окислов ⁶⁸

Окислы	Теплота образования из элементов, ккал/моль	Температура плавления, °C	Термическое поведение
Mn_2O_7	177	6	Взрывной распад при 90° С
Tc_2O_7	266	120	Разложение при 260° С и возгонка
Re_2O_7	296	296	Кипение без разложения при 362° С

Окисел Mn_2O_7 представляет собой темно-зеленую маслянистую жидкость; Tc_2O_7 и Re_2O_7 — желто-оранжевые кристаллические вещества; устойчивость этих окислов видна из данных табл. 2. Кристаллы Tc_2O_7 кристаллизуются в орторомбической сингонии с параметрами решетки $a=13,756$, $b=7,439$ и $c=5,617$ Å, $z=4$. Полный рентгеноструктурный анализ показал ⁶⁹, что в кристалле центросимметричная молекула Tc_2O_7 имеет атом металла в тетраэдрической координации и линейную связь $\text{Tc}-\text{O}-\text{Tc}$. Структура семиокиси технеция более схожа со слоистой структурой соединений CrO_3 , RuO_4 и OsO_4 , чем с полимерной слоистой структурой Re_2O_7 . Решетка Tc_2O_7 не изоструктурна решетке Re_2O_7 . Соединение Tc_2O_7 обладает слабым парамагнетизмом. Этот окисел хорошо растворяется в диоксане, а при растворении в воде образует $\text{H}[\text{TcO}_4]$ ⁶⁸.

Научный и практический интерес представляют оксогалогениды технеция(VII) — TcO_3F ⁷² и TcO_3Cl ⁷³; последний в чистом виде не получен.

В технологической схеме выделения технеция немаловажную роль играет гептасульфид технеция Tc_2S_7 — труднорастворимое вещество тем-

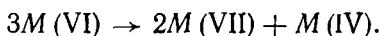
но-коричневого цвета, осаждающееся из 2—4 N растворов HCl или H_2SO_4 ^{2, 74}; в отличие от сульфида рения, который образуется из более концентрированных кислых растворов. Это свойство технеция связано с восстановлением его до более низших окислительных состояний, сульфиды которых растворимы в минеральных кислотах, что сближает технеций с марганцем.

Технеций(VI) существует в форме катионных и анионных соединений. Наибольшей устойчивостью обладают фтористые и хлористые производные: $TcCl_6$ ⁷⁵, TcF_6 ⁷⁶, $TcOF_4$ ⁷⁷, $TcOCl_4$ ^{73, 78}.

Есть сообщение⁷⁹ о кулонометрическом синтезе кислородосодержащих комплексов с органическими катионом технеция(VI) рения(VI) и марганца(VI) при контролируемых потенциалах $E_{\text{h}} = 1,74, -2,3, -0,6$ в соответственно. Полученные комплексы состава $[(CH_3)_4N]_2MO_4$ кристаллизуются в кубической сингонии с параметрами решетки $a = 11,20 \text{ \AA}$ (Tc), $11,35 \text{ \AA}$ (Re), $11,09 \text{ \AA}$ (Mn).

Ранее² образование Tc(VII) наблюдалось при кулонометрировании слабокислого раствора Tc(VII): $1 \text{ M } KCl + 4 \cdot 10^{-4} \text{ M } HCl + 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ M } NH_4TcO_4$. Зафиксирован его спектр поглощения в УФ-области с максимумом светопоглощения 231 нм.

Проводя сравнение свойств технетатов, мanganатов и ренатов, необходимо отметить, что для этих трех аналогов — Tc, Mn и Re — шестивалентное состояние не является устойчивым и наблюдается диспропорционирование по схеме



Электронное строение мanganата и рената еще не изучено, а поэтому невозможно предсказать их свойства на основании теории поля лигандов вследствие слишком большого перекрывания орбиталей металла и кислорода⁴⁹. Тем более не предпринимались еще попытки обосновать свойства иона технетата на основании знания электронной структуры.

Производные пятивалентного технеция, так же как и технеция(VI), известны в форме катионных и анионных комплексных соединений. Наиболее устойчивой формой являются галогенидные соединения⁷⁷ TcF_6 , $NaTcF_6$ и $KTcF_6$, изоструктурные соответствующим солям рутения и отличающиеся от солей рения.

Соединения с анионом $[TcO_4]^{3-}$ не синтезированы, но для марганца такие соединения известны; получены они термическим разложением перманганата. Для рения(V) существуют как тетраэдрические ионы с координационным числом 4, $[ReO_4]^{3-}$, так и ионы состава $[ReO_7]^{4-}$, $[ReO_3]^{80}$.

Есть сообщения о синтезе комплексов технецийоксотрибромида $TcOBr_3$ ⁷⁵ и технецийоксотрихлорида $TcOCl_3$ ^{78, 81}, технеций-ди-о-фенилен-бис-диметиларситетрахлорид-хлорида $[TcDiars_2Cl_4]Cl$ ⁸². Последний является комплексом технеция в восьмерной координации.

Большой интерес представляет реакция взаимодействия иона $[TcO_4]^{3-}$ с концентрированной соляной кислотой. Эта реакция наиболее ярко характеризует положение технеция в периодической таблице элементов. Действительно, Mn(VII) в виде иона $[MnO_4]^-$ восстанавливается до Mn(II); $[ReO_4]^{3-}$ не взаимодействует с HCl, а ион $[TcO_4]^{3-}$ реагирует с соляной кислотой с образованием конечного продукта — комплексного иона $[TcCl_6]^{2-}$ ⁸³⁻⁸⁵. Такой анион можно получить при комнатной температуре¹⁹.

Детальное исследование реакции восстановления иона $[TcO_4]^{3-}$ соляной кислотой показало, что она проходит через промежуточную стадию — образование Tc(V), и позволило выделить в твердом кристаллическом виде соединения состава $(NH_4)_2[TcOCl_5]$ ⁸³, $K_2[TcOCl_5]$ и

$K_2[TcO(OH)Cl_4]^{2-}$. Полоса поглощения аниона $[TcO(OH)Cl_4]^{2-}$ в УФ-спектре смещена в длинноволновую область, что свидетельствует о меньшей устойчивости гидролизованного соединения по сравнению с комплексным анионом $[TcOCl_5]^{2-}$ (рис. 3).

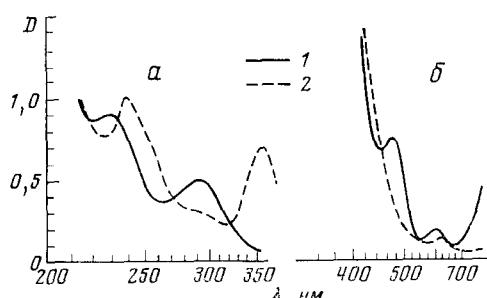


Рис. 3. Спектры поглощения в УФ- (a) и видимой (б) областях: 1 — $K_2[TcOCl_5]$; 2 — $K_2[TcO(OH)Cl_4]$

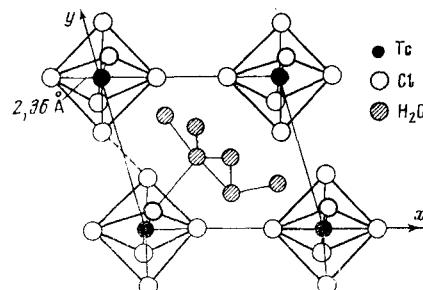
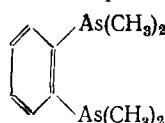


Рис. 4. Просекция структуры $H_2[TcCl_6] \cdot 9H_2O$ на плоскость xy

Влияние органического лиганда на стабильность соединений технеция(V) показано на примере синтеза технеций-диоксотетраиридинхлорида $[TcO_2Py_4]Cl$ ¹⁹ и технеций-ди-*o*-фенилен-бис-диметиларсина тетрахлоридперхлората $[TcDiars_2Cl_4]ClO_4$ ⁵⁴; последний не содержит неспаренных электронов ($\mu_{\text{эфф}} = 0,7 \mu_B$), что согласуется с его формулой с восьмernerной координацией. Эту координацию обеспечивает хелатная арсновая группа — *o*-фенилен-бис-диметиларсин:



которая широко используется в качестве лиганда в комплексах переходных элементов, в частности в соединениях технеция.

Соединения $[TcO_2Py_4]Cl$ и $[TcO_2Py_4]Cl \cdot 2H_2O$ ¹⁹ — изоструктурные аналогичным соединениям рения $[ReO_2Py_4]Cl$ и $[ReO_2Py_4]Cl \cdot 2H_2O$ ³⁶ — образуются в нейтральной среде. Анализ ИК-спектров этих соединений обнаружил существенную роль кристаллизационной воды в упрочнении комплекса¹⁹.

Лучше изучены соединения технеция(IV), чем других валентностей, поскольку его наполовину заполненная *d*-электронная оболочка является причиной структурной устойчивости комплексов⁶⁷, и существует ряд устойчивых соединений технеция вида $[TcHal_6]^{2-}$, аналогичных соединениям марганца, рения, платины, молибдена, вольфрама. Анион солей гексахлоротехнециевой кислоты $[TcCl_6]^{2-}$ представляет собой правильный октаэдр, вершины которого заняты атомами галогена; в центре октаэдра находится атом технеция. Октаэдры кристалла соли располагаются в вершинах и центрах граней кубической элементарной ячейки, а атомы катиона находятся в центрах восьми октантов⁸⁸⁻⁹².

ТАБЛИЦА 3
Магнитные свойства соединений технеция(IV)

Соединение	$T, ^\circ K$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$
$K_2[TcCl_6]$	78—398	2,93—3,88
$(PyH)_2[TcCl_6]$	84,7—289	3,97—3,97
$(ChH)_2[TcCl_6]$	78—291	3,78—3,78

Эти соединения спин-свободные и обладают сильным парамагнетизмом, при наличии неорганического катиона, их магнитный момент сильно зависит от температуры^{12, 83} (табл. 3).

Представителем класса комплексов технеция с анионом $[TcHal_6]^{2-}$ является гексахлортехнециевая кислота, которая синтезирована авторами статьи сравнительно недавно. Исследование структуры установило⁹⁴, что фаза $H_2[TcCl_6] \cdot 9H_2O$ кристаллизуется в триклинической сингонии. Низкая симметрия обусловлена наличием водородных связей и молекул воды, приводящих к искажению октаэдра $[TcCl_6]^{2-}$ (рис. 4), в то время

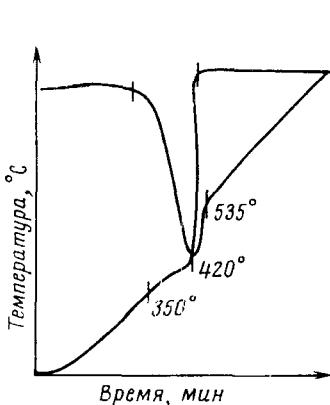


Рис. 5. Термограмма
 $(NH_4)_2[TcCl_6]$

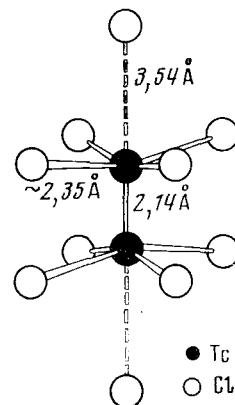


Рис. 6. Строение кластерного комплексного аниона $[Tc_2Cl_8]^{3-}$

как ионные силы, удерживающие структурные единицы в солях щелочных металлов, обеспечивают правильную октаэдрическую структуру аниона⁹².

Сравнительное изучение солей гексахлортехнециевой кислоты с неорганическими катионами, например, $K_2[TcCl_6]$, $Na_2[TcCl_6]$, $(NH_4)_2[TcCl_6]$, и соединений с органическими катионами — $(PyH)_2[TcCl_6]$, $(ChH)_2[TcCl_6]$, $(DpH)_2[TcCl_6]$ — показало, что последние кристаллизуются в низкой сингонии¹⁹, в отличие от первых, имеющих кубическое строение^{88, 90, 91, 92}. Магнитные моменты соединений $(PyH)_2[TcCl_6]$ и $(ChH)_2[TcCl_6]$ не зависят от температуры (табл. 5). Авторы работы⁹³ считают, что в комплексах с органическими катионами, в силу уменьшения обменного взаимодействия, имеется как бы определенная доля диамагнетизма.

Термическая устойчивость аниона $[TcCl_6]^{2-}$ невысока: соединение $(NH_4)_2[TcCl_6]$ начинает разлагаться при 350° С; при 420° С наблюдается быстрое разложение, которое заканчивается при 535° С с образованием металла без промежуточных стадий (рис. 5).

В разбавленных растворах кислот анион $[TcHal_6]^{2-}$ легко гидролизуется. Методом бумажной хроматографии подтверждено образование моноаква- и диаквахлорокомплексов технеция $[TcCl_5(H_2O)]^-$ и $[TcCl_4(H_2O)]^{10}$ ⁵⁷. Синтезирован двуядерный комплекс состава $K_4[Tc_2OCl_{10}]$ ⁴⁷, которому приписывается и другая формула — $K_2[Tc(OH)Cl_5]$ ⁹⁷.

Соединение TcO_2 является также достаточно устойчивым и может существовать в гидратированной и негидратированной формах. Двуокись технеция TcO_2 , как и аналогичное соединение рения, кристаллизуется в моноклинной сингонии со связью металла — металл длиной 2,5 Å. Атомы

технеция (или рения) находятся в центрах октаэдров из атомов кислорода⁵⁵. Эти соединения слабо парамагнитны. Двуокись технеция, в отличие от двуокиси рения и марганца, способна возгоняться в вакууме без разложения при температуре 900–1100° С¹² и разлагаться до металла при температуре 600° С в токе CO (0,75% CO)¹¹.

Соединения трехвалентного технеция долгое время были известны только в растворах. Их наблюдали при полярографическом восстановлении иона $[TcO_4]^-$ на ртутном капельном катоде^{2, 119} и при микросокристиализации⁵⁵, но индивидуальные соединения выделены не были.

Позднее были получены соединения технеция(III). Технеций(III) так же, как рений(II) и марганец(II), образует комплексные соединения. Но из всех трех элементов-аналогов только для марганца(III) получено большое количество простых соединений; для технеция(III) и рения(III) простые соединения не известны. Для технеция(III) известны соединения с о-фенилен-бис-диметилдиарсином состава $[TcDiars_2Hal_2]Cl$ ⁵⁴, синтез которых был поставлен в предположении, что спин-спаренные комплексы технеция в низших степенях окисления могут быть получены только при использовании лигандов с сильным полем, например, о-фенилен-бис-диарсина.

Однако позднее было показано, что соединения технеция в низших степенях окисления можно получить с таким простым лигандом, как ион Cl^- . В связи с этим большой интерес представляют соединения с анионом октохлородитехнетата $[Tc_2Cl_8]^{3-}$ со связью металл — металл и степенью окисления 2,5, синтезированные двумя способами. В первом случае в качестве восстановителя пертехнетатов в концентрированном растворе HCl использовался цинк¹⁰, во втором — молекулярный водород под давлением¹¹. Результатом синтеза явились биядерные комплексы, представляющие собой слегкаискаженную тетрагональную призму, внутри которой расположены два атома технеция, а в вершинах — хлор (рис. 6). Анионы связаны между собой слабой связью Tc—Cl длиной 3,54 Å. Молекулы воды не входят во внутреннюю сферу комплекса $K_3[Tc_2Cl_8] \cdot 2H_2O$. Расстояние Tc—Tc составляет 2,14 Å, в то время как расстояние Tc—Tc в металлическом технеции равно 2,73 Å⁹⁶. Октохлородитехнетат-ион $[Tc_2^{2,5+}Cl_8]^{3-}$ и октохлородиренат-ион $[Re_2^{3+}Cl_8]^{2-}$ относятся к одному структурному типу биядерных комплексов с симметрией D_{4h} , но отличаются друг от друга степенью окисления. Недавно получен¹²⁸ биядерный комплекс аналогичной структуры технеция(III) с анионом $[Tc_2Cl_8]^{2-}$.

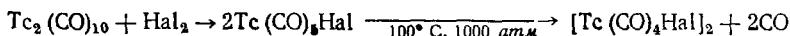
Для Tc(II) известен галогено-диарсиновый комплекс октаэдрической структуры, аналогичный соответствующим комплексам рения и марганца состава $[MDiars_2Hal_2]^{0,54}$. Электронная конфигурация d^5 , отвечающая двухвалентному состоянию элементов, теоретически является устойчивой конфигурацией. Но спин-свободными являются только соединения Mn(II), а комплексы Tc(II) и Re(II) обладают спин-спаренной электронной конфигурацией с одним неспаренным электроном.

В работе¹⁰ выделен комплекс состава $[Tc^{2+}(NH_2OH)_2(NH_3)_3Cl_2]$ — технеций-дигидроксиламинтриамминхлорид, не имеющий аналогов среди соединений марганца и рения и до настоящего времени не изученный с физико-химической точки зрения. Его особенность заключается в том, что он может образовывать устойчивые водные растворы.

Используя в качестве лиганда с сильным полем ион CN^- , получили⁹⁸ диамагнитный цианокомплекс одновалентного технеция $K_3[Tc(CN)_6]$, изоморфный известным ранее комплексам рения и марганца.

Синтезирован биядерный карбонил $Tc_2(CO)_{10}$ ⁹⁹ с искаженно-октаэдрической структурой¹⁰⁰, который в среде четыреххлористого углерода

реагирует с галогенами, образуя пента- и тетракарбонилы по схеме



Известен¹⁰¹ комплексный катион технеция с дибензолом $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Tc}]^+$, образующийся при β -распаде⁹⁹ $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, и диамагнитный технеций-бис-дициклопентадиенил $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, представляющий собой золотисто-желтые кристаллы, неустойчивые на воздухе¹⁰². Последнее соединение является аналогом комплекса $\text{ReH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^{103, 104}, со связью $\text{Re}-\text{H}$; хотя в комплексе технеция эта связь отсутствует, но по характеру связь между кольцом и металлом в соединении $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ подобна связи в соединении $\text{ReH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и отличается от связи в парамагнитном комплексе $\text{MnH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ¹⁰⁵.

Металлический технеций представляет собой порошок темно-серого цвета, который при прокаливании до 1000°C приобретает серебристый блеск. По внешнему виду он напоминает рений, молибден, платину, в отличие от марганца, похожего на железо. Как показали исследования физико-механических свойств технеция¹⁰⁶, металлический технеций путем ряда холодных обработок и рекристаллизованных отжигов может быть обработан до прутка, ленты, фольги, проволоки. Наклепываемость технеция больше, чем у многих известных металлов. Наибольшей прочностью обладает наклеенный технеций, максимальной пластичностью — рекристаллизованный при 1000°C . Коэффициент термического расширения перпендикулярной плоскости прокатки равен 8,9.

Металлический технеций кристаллизуется в гексагональной сингонии и имеет плотнейшую упаковку. Каждый атом технеция окружен двенадцатью ближайшими соседями на расстоянии 2,73 Å. Сравнительно недавно стали известны новые важные данные о структуре металлического технеция в связи с получением авторами работы¹⁰⁷ тонких пленок из технеция методом ионного распыления. В пленках технеция толщиной < 150 Å наблюдается новая, стабильная при комнатной температуре модификация, имеющая гранецентрированную кубическую структуру с параметрами решетки $a_0 = 3,68 \pm 0,05$ Å.

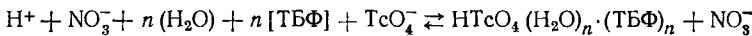
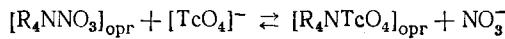
При изучении физических свойств металлического технеция^{3, 108} у него было обнаружено свойство сверхпроводимости, так же как и у рения, в противоположность марганцу; для технеция $T_{\text{кр}} = 8,2^\circ\text{K}$ ¹⁰⁸. Сосед технеция по периодической системе — рутений и сосед рения — осмий также обладают свойствами сверхпроводника. Технеций относится к тугоплавким металлам (т. пл. = 2200°C)⁸.

Химическая активность металлического технеция ниже активности марганца и несколько выше — рения. В ряду напряжений технеций стоит правее водорода, меди и аналогично рению не взаимодействует с HCl , в противоположность марганцу, стоящему левее водорода, между магнием и цинком, и легко реагирующему с водой и кислотами. При повышенных температурах технеций реагирует с хлором, фтором, углеродом. В кислороде технеций сгорает, образуя Tc_2O_7 . Наблюдается легкая окисляемость его царской водкой и азотной кислотой (с образованием $\text{H}[\text{TcO}_4]$), а также в растворах перекиси водорода, бромной воде, серной кислоте.

В водных растворах в широком диапазоне щелочности и кислотности раствора технеций(VII) существует в виде иона $[\text{TcO}_4]^-$. Для иона $[\text{TcO}_4]^-$ и его аналогов характерна тетраэдрическая конфигурация, которая достаточно стабильна. Ион $[\text{TcO}_4]^-$ в воде сильно абсорбирует свет в УФ-области; его спектр подобен спектрам изоэлектронных форм $[\text{ReO}_4]^-$, $[\text{RuO}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^-$.

В литературе есть указания на способность технеция(VII) восстанавливаться до низших валентных форм под действием различных восстановителей: гидразина, гидроксиламина, аскорбиновой кислоты. Исследования проводились с использованием методов спектрофотометрии, бумажной хроматографии и полярографии¹²⁰. Технеций(VII) восстанавливается растворами соляной кислоты. В случае использования концентрированной соляной кислоты процесс восстановления на первой стадии происходит мгновенно с образованием оксохлорида технеция(V) $[TcOCl_5]^{2-}$, который со временем переходит в соединение $[TcCl_6]^{2-}$. Для более глубокого восстановления требуется дополнительный восстановитель — водород; используются электрохимические методы восстановления и автоклавная техника.

Отмечено^{95, 109—117}, что ион $[TcO_4]^-$ экстрагируется различными органическими растворителями из кислых, нейтральных и щелочных растворов; для этого используют спирты, эфиры, кетоны, азото- и фосфоросодержащие органические соединения. Технеций(VII) экстрагируется в виде сольватированной технециевой кислоты и в виде комплексных солей. Ион $[TcO_4]^-$ способен образовывать ионные ассоциаты, содержащие большие органические катионы, как три- или дифенилгуанидиний, тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний, хорошо экстрагируемые неполярными растворителями (хлороформ, хлорекс и др.). Механизм экстракции в этом случае основан на высокой растворимости ассоциата в неполярном растворителе. Циклогексанол, циклогексан, трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид и триоктиламин экстрагируют ион $[TcO_4]^-$ из кислой среды¹⁰⁹. При экстракции аминами и трибутилфосфатом протекают следующие реакции:



Интересна схема экстракции с использованием триметилкарбонатом аниона хлорида¹¹⁷ и пиридина¹¹⁴. В работе¹¹⁶ подробно исследована возможность экстракции технеция(VII) из щелочных сред хинолином и производными пиридина — 2-метилпиридином, 2,4-диметилпиридином, 2-метил-5-этилпиридином. Показано, что эти экстрагенты значительно превосходят пиридин по величинам коэффициентов распределения технеция. Однако применение для экстракции технеция 2-метилпиридина ограничено ввиду большой растворимости экстрагента. Экстракционный метод широко применялся и применяется в технологической схеме выделения технеция на стадии аффинажа.

Большой интерес представляют работы по изучению окислительно-восстановительных реакций кислородсодержащих анионов элементов VII группы методом полярографии, позволяющие судить о реакционной способности веществ и их состоянии в растворах. В этой области имеется уже довольно обширная литература. Первые работы¹¹⁸ содержат весьма противоречивые результаты. Наибольшую ценность имеет сообщение¹¹⁹, по данным которого ион $[TcO_4]^-$ восстанавливается на ртутном капельном электроде в нейтральных средах до Tc(IV). В сильнокислых растворах четких волн электровосстановления нет; в щелочных средах наблюдается двухэлектронный процесс восстановления с образованием Tc(V). Аналогичные результаты получены в работах^{120—123}.

Изучение процессов электрохимического восстановления иона $(TcO_4)^-$ на ртутном капельном электроде^{119—123}, проведенное в широком диапазоне щелочности и кислотности раствора, установило некоторые закономерности, сущность которых сводится к следующему. Независимо

от природы индифферентного электролита, в различных средах имеет место диффузионный и катализитический механизм восстановления иона $[TcO_4]^-$. На полярограммах имеются максимумы, обусловленные бурным выделением водорода на металлическом технеции. Высота волн с максимумами превышает величину тока, соответствующего максимальному восемиэлектронному процессу электровосстановления (рис. 7). Эти волны имеют одну природу с катализитическими волнами на полярограммах рения ^{124, 125}. Авторы ¹²⁴ связывают возникновение водородных максимумов со снижением перенапряжения водорода при образовании иона ренида Re^- . По данным работы ¹²³, при восстановлении TcO_4^- образуется металлический технеций.

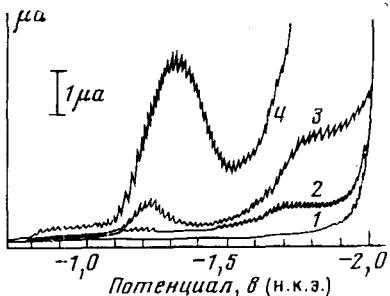


Рис. 7

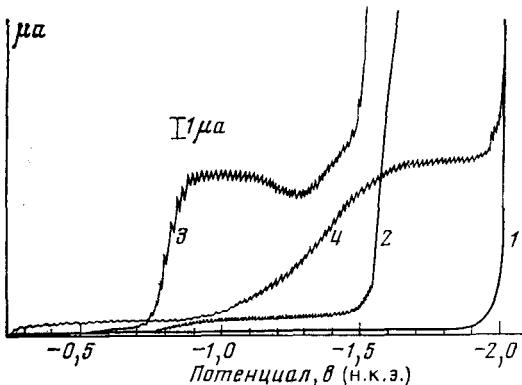


Рис. 8

Рис. 7. Катализитические волны на полярограммах иона $[TcO_4]^-$ в нейтральных растворах NH_4TcO_4 ; фон: 1 $M KCl + 0,01\%$ желатина; концентрация технеция: 1 — 0; 2 — $4,3 \cdot 10^{-6}$; 3 — $8,6 \cdot 10^{-6}$; 4 — $2,5 \cdot 10^{-5} M NH_4TcO_4$

Рис. 8. Влияние перекиси водорода на полярограмму иона $[TcO_4]^-$ в щелочном растворе; состав растворов: 1 — фон: 0,58 $M HCl + 0,3 M KOH + 0,01\%$ желатины; 2 — фон + $8,0 \cdot 10^{-5} M NH_4TcO_4$; 3 — фон + $8,0 \cdot 10^{-5} M NH_4TcO_4 + 8,1 \cdot 10^{-4} M H_2O_2$; 4 — фон + $+ 8,1 \cdot 10^{-4} M H_2O_2$

Катализитические волны проявляются во всех средах и не зависят от природы фона, за исключением аммиачных растворов, в которых они исчезают ¹²². Катализитические токи возникают также в результате взаимодействия окислителя с продуктом электровосстановления технеция. Этот тип волн наблюдается только в перекисно-щелочной среде (рис. 8, кривая 3). Анализ работ по полярографии ионов типа $[MO_4]^-$ для трех аналогов — рения, технеция и марганца ^{118, 126, 127} показал, что эти элементы резко отличаются между собой по электрохимическому поведению при их восстановлении на ртутном капельном электроде.

* * *

В заключение необходимо отметить следующее. Исследование химических свойств технеция показало, что его следует поставить в ряд наиболее интересных в химическом отношении элементов. Способность проявлять несколько валентных форм, легкость перехода из одной формы в другую, подчас существование в растворе одновременно разных валентных форм осложняют работу с ним. Важно учитывать такие его свойства, как способность к диспропорционированию, комплексообразованию и гидролизу.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ф. Ренн, I Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Физматгиз, М., 1958, т. 14, стр. 86.
2. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Н. Н. Замошникова, А. А. Облова, III Междунар. конф. по использованию атомной энергии в мирных целях, Женева, 1964, доклад 28 (р), стр. 349.
3. M. L. Picklesimer, S. T. Secula, Phys. Rev. Letter, 9, 254 (1962).
4. G. H. Cartledge, J. Phys. Chem., 59, 979 (1955).
5. В. И. Спицын, И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева, Н. Н. Замошникова, А. Ф. Кузина, в сб. Коррозия металлов и сплавов, Металлургиздат, М., 1962, стр. 129.
6. H. J. Kubicka, J. Catalysis, 12, 223 (1968).
7. В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, Р. И. Коростелева, ДАН СССР, 208, 878 (1973).
8. E. Anderson, R. A. Buckley, A. Hellawell, W. Hume-Rothery, Nature, 188, 48 (1960).
9. Справочник химика, т. 2, Госхимиздат, М.—Л., 1963, стр. 223.
10. J. D. Eakins, D. G. Humphreys, C. E. Mellish, J. Chem. Soc., 1963, 6012.
11. М. И. Глинкина, А. Ф. Кузина, В. И. Спицын, Ж. неорг. химии, 18, 403 (1973).
12. C. M. Nelson, G. E. Boyd, W. T. Smith, J. Am. Chem. Soc., 76, 348 (1954).
13. В. Г. Кузнецова, Г. Н. Новицкая, П. А. Козьмин, А. С. Котельникова, Ж. неорг. химии, 18, 1060 (1973).
14. C. Calvo, N. Krishnamachari, C. J. Lock, J. Crystal Molecular Structure, 1, 161 (1971).
15. K. Schwochau, W. Heer, Z. anorg. allg. Chem., 319, № 3, 148 (1962).
16. A. P. Ginsberg, Inorg. Chem., 3, 567 (1964).
17. K. Knox, A. P. Ginsberg, Там же, 3, 555 (1964).
18. S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, Там же, 3, 558 (1964).
19. А. Ф. Кузина, А. А. Облова, В. И. Спицын, Ж. неорг. химии, 17, 2630 (1972).
20. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1966.
21. Д. И. Менделеев, ЖРФХО, 1, 60 (1869).
22. R. J. Hermann, J. Prakt. Chem., 38, 91 (1846).
23. S. Kern, Chem. News, 36, 114 (1877).
24. P. Barriere, Там же, 74, 159 (1896).
25. M. Ogawa, J. Chem. Soc., 1908, 952.
26. W. Noddack, I. Tacke, O. Berg, Naturwiss., 13, 567 (1925).
27. W. Prandtl, Angew. Chem., 39, 1049 (1926).
28. O. Swjaginzew, M. Korsunski, N. Sseljakow, Там же, 40, 256 (1927).
29. C. Perrier, E. Segre, J. Am. Chem. Phys., 7, 155 (1939).
30. Г. Сиборг, Э. Вэленс, Элементы Вселенной, Физматгиз, М., 1962, стр. 127.
31. D. Strominger, J. M. Hollander, G. T. Seaborg, Rev. of Modern Physics, 30, 2, 585 (1958).
32. B. Kenna, P. Kuroda, J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 142 (1961).
33. C. E. Moore, Science, 114, 59 (1951).
34. P. W. Merrill, Astrophys., 116, 21 (1952).
35. P. W. Merrill, Science, 115, 484 (1952).
36. O. Hahn, F. Strassmann, Naturwiss., 29, 369 (1941).
37. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Природа, 3, 59 (1964).
38. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, А. Ф. Царенко, А. А. Облова, Г. В. Пышнограев, М. П. Глазунов, Производство изотопов, сб. докл. Всесоюз. научно-технич. конф. «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР», Минск, 1968; Атомиздат, М., 1973, стр. 53.
39. C. F. Coleman, F. A. Kappelmann, B. Weaver, Nucl. Sci. Eng., 8, 507 (1961).
40. C. F. Coleman, News, 39, № 9, 52 (1961).
41. F. P. Roberts, F. M. Smith, E. J. Wheelwright, Contract, Nucl. Sci. Abstr., 16, № 22 (1962).
42. G. M. Phillips, J. J. Hillary, Англ. пат., 896758 (1962); Nucl. Sci. Abstr., 16, № 15 (1962).
43. В. И. Спицын, А. А. Облова, А. Ф. Кузина, Н. Т. Галицкая, ДАН СССР, 190, 1151 (1970).
44. Е. Д. Киселева, А. А. Облова, А. Ф. Кузина, В. И. Спицын, Там же, 198, 105 (1971).
45. K. G. Kessler, R. E. Trees, Phys. Rev., 92, 303 (1953).
46. D. O. Ostenburg, H. Trapp, D. J. Lam, Там же, 126, 938 (1962).
47. К. В. Котегов, О. Н. Павлов, В. П. Шведов, Технезий, Атомиздат, 1963.
48. G. E. Boyd, J. Chem. Educ., 36, № 1, 3 (1959).
49. Ф. Коттон, Д. Уилкисон, Современная неорганическая химия, т. 3, «Мир», М., 1969, стр. 389.
50. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954, стр. 242.

51. J. W. Cobble, Wm. T. Smith, G. E. Boyd, J. Am. Chem. Soc., 75, 5777 (1953).
52. J. P. King, J. W. Cobble, Там же, 79, 1559 (1957).
53. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, «Химия», М., 1965, т. 1, стр. 294.
54. J. E. Fergusson, R. S. Nyholm, Chem. Ind., 13, 347 (1960).
55. A. Magneli, G. Anderson, Acta Chem. Scand., 9, 1378 (1955).
56. A. C. Котельникова, Канд. дис., ИОНХ АН СССР, М., 1958.
57. Yoshiko Kanchiku, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2831 (1969).
58. H. H. Крот, Докт. дис., ИФХ АН СССР, М., 1971.
59. H. H. Крот, М. П. Мефодьева, Радиохимия, 18, 1 (1976).
60. B. McDonald, G. Tyson, Acta Cryst., 15, 87 (1962).
61. C. Keller, B. Kanellakopulos, Radiochim. Acta, 1, 107 (1963).
62. К. И. Петров, А. Ф. Кузина, Н. И. Долгорукова, Ю. М. Головин, В. И. Спицын, ДАН СССР, 206, 909 (1972).
63. R. H. Busey, O. L. Keller, J. Chem. Phys., 41, 215 (1964).
64. A. Müller, B. Krebs, Z. Naturforsch., 20A, 967 (1965).
65. M. Baluka, J. Hanuza, B. Jezowska-Trzebiatowska, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. sci. chim., 20, № 3, 271 (1972).
66. Л. Л. Зайцева, А. В. Величко, П. Н. Петров, Н. Т. Чеботарев, Ж. неорг. химии, 17, 2634, 2639 (1972).
67. C. Keller, M. Wassilopoulos, Radiochim. Acta, 5, № 2, 87 (1966).
68. S. Tribalat, Renium et Technetium, Gauthier — Villars, Paris, 1957.
69. B. Krebs, Z. anorg. allgem. Chem., 380, 146 (1971).
70. B. Krebs, A. Müller, Inorg. Chem., 8, 436 (1969).
71. O. Muller, W. B. White, R. Roy, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2075 (1964).
72. H. Selig, J. Malm, Там же, 25, 349 (1963).
73. A. Guest, C. J. L. Lock, Canad. J. Chem., 50, 1807 (1972).
74. C. L. Rulfs, W. Meinke, J. Am. Chem. Soc., 74, 235 (1952).
75. R. C. Colton, Nature, 193, 872 (1962).
76. H. Selig, C. Chernick, J. Malm, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 377 (1961).
77. A. J. Edwards, D. Hugill, R. D. Peacock, Nature, 200, 672 (1963).
78. R. C. Colton, J. B. Tomkhs, Austral. J. Chem., 21, 1981 (1968).
79. L. Astheimer, K. Schwochau, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1131 (1976).
80. И. Друцце, Рений, ИЛ, М., 1951
81. R. C. Colton, R. D. Peacock, Quart. Rev., 16, 299 (1962).
82. В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин, Ж. структ. химии, 4, 55 (1963).
83. B. Jezowska-Trzebiatowska, S. Waida, M. Baluka, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim., 13, 1 (1965).
84. В. И. Спицын, М. И. Глинкина, А. Ф. Кузина, ДАН СССР, 200, 1372 (1971).
85. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, М. И. Глинкина, А. А. Облова, Рефераты докл. XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, «Наука», М., 1975, № 1, Раздел неорган. химии и технологии неорган. веществ, стр. 105.
86. M. C. Chakravorti, J. Indian Chem. Soc., 40, 1045 (1963).
87. B. Jezowska-Trzebiatowska, S. Waida, M. Baluka, L. Natkaniec, W. Wojciechowski, Inorg. Chim. Acta, 1, 205 (1967).
88. B. Aminoff, Z. Kristallogr., 94A, 246 (1936).
89. F. A. Cotton, B. F. G. Johnson, Inorg. Chem., 3, 781 (1964).
90. H. D. Grundy, I. D. Brown, Canad. J. Chem., 48, 1151 (1970).
91. Л. Л. Зайцева, М. И. Конорев, П. Б. Кожевников, А. А. Круглов, Н. Т. Чеботарев, Ж. неорг. химии, 17, 2411 (1972).
92. А. Ф. Кузина, П. А. Козьмин, Г. Н. Новицкая, Там же, 18, 841 (1973).
93. В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина, В. И. Спицын, Там же, 18, 1709 (1973).
94. П. А. Козьмин, Г. Н. Новицкая, А. Ф. Кузина, Ж. структ. химии, 13, 941 (1972).
95. Ю. Б. Герлит, I Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, Гостехиздат, М., 1958, т. 7, стр. 187.
96. П. А. Козьмин, Г. Н. Новицкая, Ж. неорг. химии, 17, 3138 (1972).
97. M. Elder, J. E. Fergusson, G. Gainsford, J. H. Hickford, B. R. Penfold, J. Chem. Soc., 1967, 1423.
98. W. Herr, K. Schwochau, Angew. Chem., 73, 492 (1961).
99. J. C. Hileman, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 83, 2953 (1961). (1973).
100. D. Walach, Acta Crystallogr., 15, 1058 (1962).
101. F. Baumgärtner, E. O. Fischer, U. Zahn, Naturwiss., 48, 478 (1961).
102. D. K. Huggins, H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 83, 4474 (1961).
103. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, Там же, 77, 3421 (1955).
104. M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1958, 3916.
105. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956).
106. В. И. Спицын, Ю. Н. Голованов, А. А. Цветаев, О. А. Балаховский, ДАН СССР, 205, 1421 (1972).

107. В. М. Голянов, Л. А. Елесин, М. Н. Михеева, Ж. эксп. теор. физики, 18, 572 (1973).
108. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, А. Ф. Царенко, А. А. Облова, О. А. Балаховский, П. Н. Кодочигов, М. П. Глазунов, И. В. Каймин, Радиохимия, 12, 617 (1970).
109. G. E. Boyd, Q. V. Larson, J. Phys. Chem., 64, 988 (1960).
110. W. Goishi, W. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., 74, 6109 (1952).
111. S. Tribalat, J. Beydon, Anal. Chem. Acta, 6, 96 (1952).
112. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Н. Н. Замошникова, Т. С. Тагиль, Ж. неорг. химии, 144, 5 (1962).
113. А. Ф. Кузина, Т. С. Тагиль, Н. Н. Замошникова, В. И. Спицын, ДАН СССР, 145, 1 (1962).
114. S. J. Rimshaw, G. E. Malling, Anal. Chem., 33, 751 (1961).
115. А. А. Поздняков, Н. Н. Басаргин, Ю. Б. Герлит, ДАН СССР, 144, 861 (1962).
116. А. А. Зайцев, И. А. Лебедев, С. В. Пирожков, Г. Н. Яковлев, Радиохимия, 6, 445 (1964).
117. G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs, P. J. Elving, Anal. Chem., 35, 983 (1963).
118. R. L. Colton, J. Dalziel, W. P. Griffith, G. Wilkinson, Nature, 183, 1755 (1959).
119. H. H. Miller, M. T. Kelley, P. F. Thomason, Adv. Polarography, Proceed. II Intern. Congr., London, 1960, v. 2, p. 716.
120. R. Münze, Z. phys. Chem., 226, 415 (1964).
121. G. B. S. Salaria, C. L. Rulfs, P. J. Elving, J. Chem. Soc., 1963, 2479.
122. В. И. Спицын, А. Ф. Кузина, С. И. Жданов, И. В. Каймин, Ж. неорг. химии, 15, 1290 (1970).
123. С. И. Жданов, А. Ф. Кузина, В. И. Спицын, Там же, 15, 6 (1970).
124. J. J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 64, 1001, (1942).
125. C. L. Rulfs, P. J. Elving, Там же, 73, 3287 (1951).
126. I. M. Kolthoff, J. Jordan, Anal. Chem., 25, 1833 (1953).
127. J. Biernat, B. Jezowska-Trzebiatowska, Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Polon., 38, 1445 (1964).
128. K. Schwochau, K. Hedwig, H. J. Schenk, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 13, 77 (1977).
129. А. К. Лаврухина, А. А. Поздняков, Аналитическая химия технеция, прометия, астата и франция, «Наука», М., 1966, стр. 7.

Ин-т физической химии АН СССР,
Москва