

С 44
Ц - 147

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В.Ломоносова

6 - 3991

Р.Цалетка

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ Zr, Hf, Nb И Ta
НА СИЛИКАГЕЛЕ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

(радиохимия 078)

Автореферат диссертации на соискание учёной
степени кандидата химических наук

Дубна 1968

Работа выполнена в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) и Институте ядерных исследований ЧСАН (Ржеж у Праги, ЧССР).

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук Н.П.Руденко,
кандидат химических наук Б.З.Иофа.

Ведущая организация - Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского АН СССР

Автореферат разослан " " 1968 года.

Защита состоится " " 1968 года на заседании совета неорганической и аналитической химии химического факультета Государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы.

Ваши отзывы и замечания просим направлять по адресу:
г. Москва, Ленинские горы, химический факультет.

Учёный секретарь

Т.Н.Жолондковская

6 - 3991

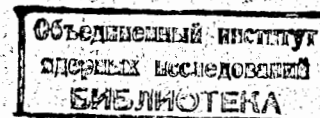
Р.Цалетка

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ Zr, Hf, Nb И Ta
НА СИЛИКАГЕЛЕ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

(радиохимия 078)

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

5512 бр



В в е д е н и е

[Общим свойством, объединяющим поведение Zr, Hf, Nb и Ta в водных растворах, является их высокая способность к гидролизу. В отсутствие достаточно сильных комплексообразователей эти элементы практически всегда присутствуют в растворах в виде полиоксидов, что весьма затрудняет изучение их химических свойств.] Особенно гидролиз ниобия и тантала является причиной того, что они в настоящее время принадлежат к числу наименее изученных элементов.

[С гидролитическими реакциями названных элементов тесно связана и их высокая сорбируемость.]

Сорбция, как метод изучения состояния следовых количеств элементов в водных растворах, использовалась целым рядом авторов уже в начале развития радиохимии; особенно следует отметить работы Старика и его сотрудников. В качестве сорбентов применялись самые различные материалы. [С целью изучения некоторых химических свойств Zr, Hf, Nb и Ta в качестве сорбента в настоящей работе был избран силикагель (гидратированный и силиконированный) из-за его высокоразвитой поверхности, возможности синтеза разных сортов, обладающих достаточно точно определяемыми свойствами, а также ввиду его механических свойств и химической инертности в сильно кислых средах.] Не менее важным критерием являлась и возможность использования силикагеля для решения ряда практических задач в аналитической и ядерной химии.

Основные задачи, которые ставились перед настоящей работой, можно сформулировать следующим образом.

Провести систематическое изучение сорбции Zr, Hf, Nb, Ta на силикагеле из растворов минеральных кислот. Изучить влияние эффекта "истории" растворов и кинетику сорбции. На основании полученных результатов попытаться объяснить как механизм сорбции на силикагеле (который пока мало изучен), так и состояние сорбируемых элементов в растворе. Провести определение величин сорбции Zr, Hf, Nb и Ta на силикагеле из водно-органических растворов^{x/} и изучить основные факторы, влияющие на сорбцию, в этих условиях.

Вместе с этим надо было провести изучение сорбции данных элементов в присутствии некоторых маскирующих реагентов и определить константы устойчивости образующихся при этом комплексов и др.

Важное значение имеет проверка наиболее подходящих условий для взаимного разделения изучаемых элементов с помощью сорбции на силикагеле и их очистки от некоторых других элементов, представляющих интерес с точки зрения аналитической и ядерной химии, а также определение наиболее подходящих условий для десорбции каждого из этих элементов.

1. Теоретическая часть

Несмотря на широкое использование силикагеля для сорбции целого ряда элементов, до сих пор нет однозначного мнения относительно механизма происходящих процессов. Описанные в

^{x/} Составной частью настоящей работы явилось также изучение сорбции на силикагеле из не смешивающихся с водой органических растворов (экстрактов). Ввиду некоторых особенностей полученные результаты не включены в диссертацию. Изучалась сорбция циркония из растворов ТБФ, ТнОА, ТТА, Д2ЭГФК. Было установлено, что захват циркония твердой фазой происходит, в основном, в соответствии с двумя процессами: реэкстракция в водную фазу, заключенную в порах силикагеля, и сорбция органических комплексов на поверхности силикагеля. Полученные результаты опубликованы в работах/10-11/.

литературе результаты объясняются с точки зрения механизмов ионного обмена так называемой "гидролитической сорбции", а также с молекулярной (физической) сорбции. Естественно, что вопрос механизма сорбции имеет не только теоретическое значение. Именно на его основании можно проводить изучение состояния элемента в растворе. Кроме того, знание его позволяет предсказать наиболее подходящие условия при использовании силикагеля для решения ряда аналитических задач.

Если элемент с фоновым электролитом НА образует серию комплексов $ВA_n$ (заряды для удобства опущены), то для коэффициента распределения $\varepsilon_{НА}$ имеем:

$$\varepsilon_{НА} = \frac{y}{1-y} = \frac{\varepsilon_0 + \sum_1^N P_n \beta_n a^n}{1 + \sum_1^N \beta_n a^n}, \quad (1)$$

где P_n и β_n - константы распределения и устойчивости комплекса $ВA_n$, a - равновесная концентрация лиганда в водной фазе, y - доля сорбируемого элемента, ε_0 - коэффициент распределения незакомплектованного катиона $В, N$ - максимальная величина n .

Учитывая гидролиз изучаемых элементов, выражение (1) правильнее записать в виде

$$\varepsilon_{НА} = \frac{\varepsilon_0 + \sum_1^M Q_m x_m a^{-m} + \sum_1^N P_n \beta_n a^n}{1 + \sum_1^M x_m a^{-m} + \sum_1^N \beta_n a^n}, \quad (2)$$

где Q_m и x_m - константы распределения и гидролиза комплекса $В(ОН)_m$. Уравнение (2) действительно для растворов полностью диссоциируемых кислот, в которых $[H^+] = [A^-]$. При этом предполагается отсутствие смешанных комплексов типа $В(ОН)_m A_n$.

а также отсутствие полиядерных комплексов и коллоидов. Очевидно, что сорбция заряженных комплексов должна сопровождаться десорбцией эквивалентного количества противоионов. Этот процесс учитывается соответствующими константами распределения.

Зная константы α_m и β_n на основании экспериментальных данных с помощью уравнения (2) можно рассчитать константы распределения отдельных комплексов и, таким образом, ответить на вопрос о механизме сорбции. Хотя химии водных растворов Zr, Hf, Nb и Ta в последнее время уделяется большое внимание, достоверные данные, характеризующие их комплексообразование в растворах минеральных кислот, пока отсутствуют.

Из уравнения (2) также следует, что, зная механизм сорбции на основании экспериментальных данных, можно определить некоторые свойства его комплексов.

2. Экспериментальная часть

Изучение сорбции проводилось в статических условиях перемешиванием 0,05 - 0,1 г силикагеля с 2 мл раствора. Как было установлено, наиболее подходящими являются крупнопористые сорта силикагеля с удельной поверхностью $\approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$ без предварительной активации. Силиконирование силикагеля проводилось обработкой диметилдихлорсианом. Сорбция изучалась с помощью радиоактивных изотопов. Исходная концентрация элементов, как правило, не превышала 10^{-6} М .

Сорбция из водных растворов

Данные по сорбции Zr, Hf, Nb и Ta на гидратированном и силиконированном силикагеле в зависимости от концентрации кислот показаны на рис. 1 и 2. Из результатов следует, что

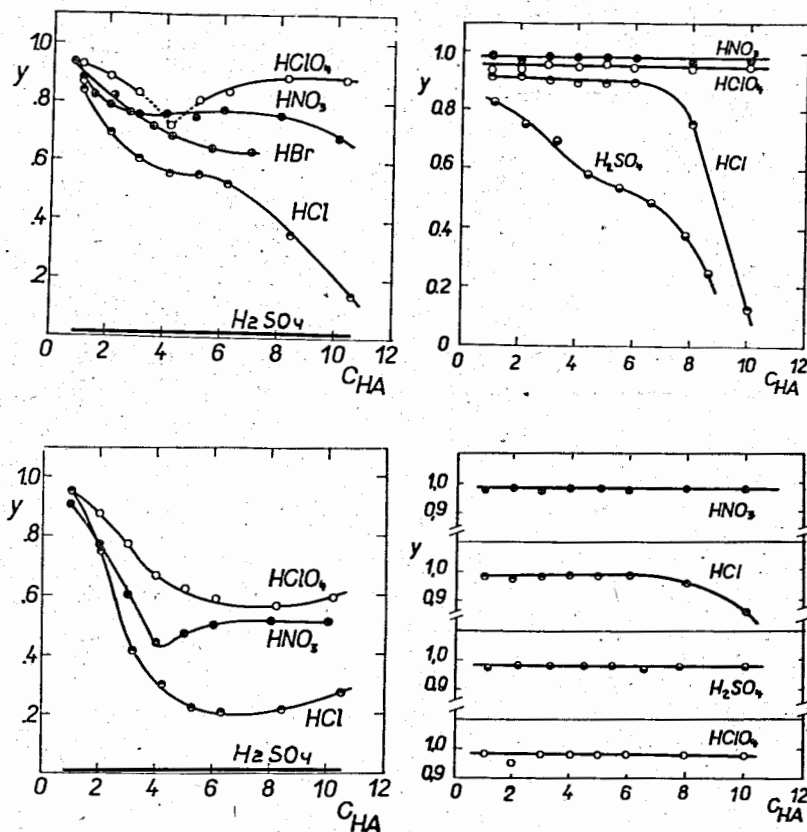


Рис. 1. Сорбция циркония, ниобия, гафния и тантала на силикагеле из растворов минеральных кислот. y - доля адсорбированного элемента, C_{HA} - концентрация соответствующей кислоты (г. экв./л). Время адсорбции - 75 часов, удельная поверхность силикагеля - $330 \text{ м}^2/\text{г}$, количество силикагеля - 0,1 г, объем раствора - 2 мл.

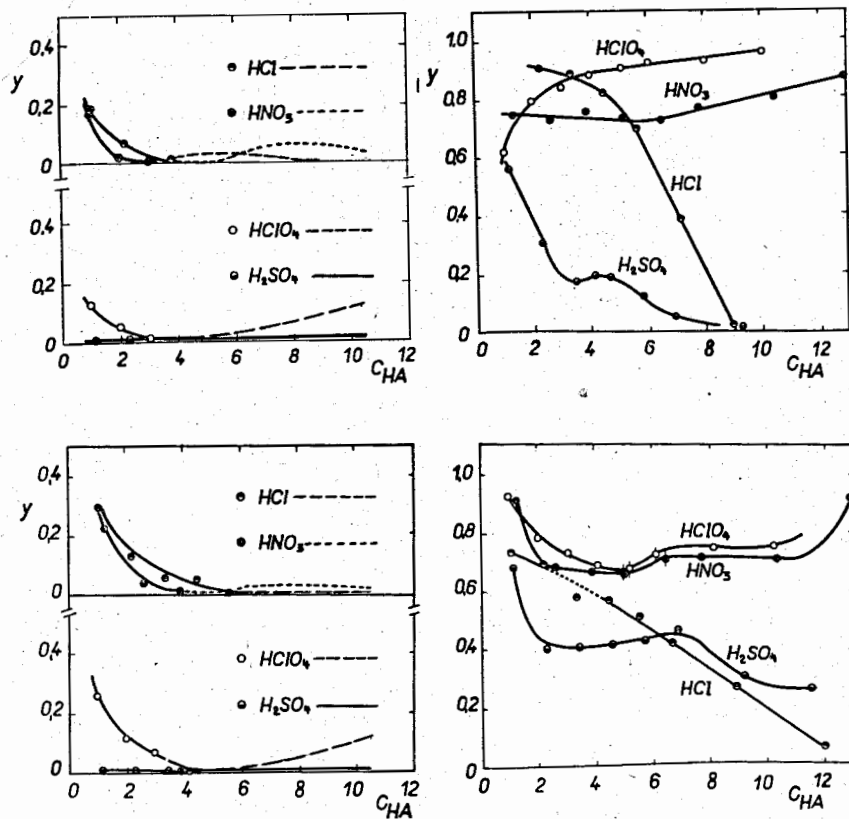


Рис. 2. Сорбция циркония, ниобия, гафния и тантала на силиконированном силикагеле. Обозначения и условия, как на рис. 1. (Силиконирование силикагеля проводилось ди-метилди-хлорсиланом).

максимальная сорбция во всех случаях наблюдается в области существования гидросокомплексов, причём с увеличением гидролиза сорбция возрастает. Второй максимум сорбции появляется в области, когда в растворе преобладающими являются нейтральные комплексы, в которых лигандами являются анионы минеральной кислоты. Образование анионных комплексов приводит к уменьшению сорбции. Отсутствие сорбции Zr и Hf из растворов серной кислоты также должно являться следствием образования прочных анионных сульфатов.

Наиболее удовлетворительное объяснение экспериментальным данным было получено на основании механизма молекулярной (физической) сорбции на обоих сортах силикагеля. Это согласуется с величинами констант диссоциации кремниевой кислоты ($pK_1 = 9,8$, $pK_2 = 16,3$), которые соответствуют константам диссоциации водорода поверхностных гидроксильных групп силикагеля. Нетрудно доказать, что в сильно кислых растворах диссоциация водородных ионов практически полностью подавлена, и они не могут обмениваться ни с одним из известных катионов. Таким образом, в условиях настоящей работы гидратированный силикагель можно считать неионогенным сорбентом, так же как и силиконированный силикагель. Вследствие этого величины больше нуля имеют только константы распределения нейтральных комплексов. Это приводит к существенному упрощению уравнения (2). Ввиду отсутствия достоверных данных относительно констант устойчивости соответствующих комплексов и их зависимости от ионной силы раствора, нами были проведены приблизительные расчёты для сорбции циркония и гафния. При этом были получены кривые, которые по своей форме весьма близки к кривым, изображенным на рис. 1 и 2.

При сорбции на гидратированном силикагеле важным фактором является и наличие сорбционной воды в фазе силикагеля. Она является причиной того, что концентрация электролита в растворе, заключенном в порах силикагеля, ниже, чем в окружающем свободном растворе. Как было установлено, средняя кон-

центрация^х используемых минеральных кислот в жидкости, не отделяемой от силикагеля, при центрифугировании в 0,6 – 0,8 раз ниже, чем в окружающем растворе в интервале концентраций 1 – 10 моль/л. Только после достижения предельной концентрации кислот имеет место выравнивание кислотностей. Заниженная концентрация фонового электролита в интермицеллярном растворе приводит к дополнительной диссоциации (или гидролизу) комплекса, после его диффузии в фазу силикагеля.

Можно заключить, что сорбция на гидратированном силикагеле осуществляется не в системе сорбент-раствор, а в трехфазной системе сорбент – интермицеллярная жидкость – свободный раствор с двумя поверхностями раздела фаз. Общий, измеряемый на опыте, коэффициент распределения элемента между силикагелем (с включенным в него раствором) и свободным раствором не позволяет различить эти два процесса, т.е. сорбцию и "экстракцию", между двумя водными растворами с отличной концентрацией электролита. Следовательно, и константы распределения P_n и O_m включают в себя также "эффект экстракции" соответствующих комплексов. Таким образом, и предположение о том, что все константы в уравнении (2) являются таковыми, за исключением P_n и O_m (для Zr и Hf), не совсем оправдано. Учитывая, однако конкретные величины отношения объемов^{х/} и концентраций интермицеллярного и свободного растворов, "экстракция" вносит только дополнительный эффект к собственной сорбции. Она существенным образом не изменяет зависимости $\epsilon_{HA} = f(C_{HA})$, а только "сглаживает" соответствующие кривые.

Исходя из данных по сорбции циркония и гафния, можно заметить, что в области захвата комплексов $Zr(Hf)A_4$ доля сорбируемого элемента возрастает в последовательности $HCl < HBr < HNO_3 < HClO_4$. Наблюдаемый ряд можно сопоставить с энергией

^{х/} Как было установлено, объем раствора, не отделяемого от силикагеля при центрифугировании, зависит от его пористости, и для используемых силикагелей находится в пределах 2 мл/г.

Таблица 1
Эффективность анионов минеральных кислот к образованию комплексов BA_4 и зависимость коэффициента распределения K_d от энергии гидратации аниона Δz .

HA	Радиус аниона A^- (Å)	Δz (кол/г.ион)	Молярная концентрация HA, при которой преобладает адсорбция комплексов BA_4		Коэффициент распределения K_d (мл/г)	
			Zr	Hf	Zr	Hf
$HClO_4$	2,36	50	$\geq 8-10$	> 10	150	> 30
HNO_3	1,89	69	= 6	$\geq 7-9$	70	21
HBr	1,96	72	≥ 7	-	33	-
HCl	1,81	79	5-6	= 11	25	= 8

гидратации соответствующих анионов, как это показано в табл. 1. В соответствии с этим должна также располагаться и гидратация отдельных комплексов или растворимость нейтральных солей. Необходимо, однако, отметить, что при определении растворимости макроколичеств соединений таких элементов, как цирконий или гафний, в заметной степени могут сказываться некоторые побочные процессы (например, полимеризация).

Из вышесказанного следует, что гидратация сорбируемого комплекса, по-видимому, является основным фактором, определяющим величину его константы распределения. Такой вывод находит свое подтверждение и для случая других приводимых в литературе двухфазных констант распределения, относящихся к нейтральным комплексам.

Молекулярный механизм сорбции и "экстракция" в интермицеллярную жидкость нашли свое подтверждение также при изучении кинетики сорбции, десорбции и изотопного обмена. Было

установлено, что скорость захвата элемента силикагелем зависит от структуры силикагеля, состава и "истории" раствора. Самая высокая скорость перехода изучаемого элемента в фазу силикагеля наблюдается тогда, когда элемент в растворе преимущественно присутствует в виде нейтральных комплексов. Аналогичное поведение наблюдалось также при десорбции и изотопном обмене. При этом установлено наличие "памяти" силикагеля. Полученные в работе экспериментальные данные показывают, что самыми медленными процессами при захвате элемента силикагелем является диффузия внутри зерен силикагеля и скорость установления химического равновесия.

На основании полученных результатов можно сделать следующие заключения относительно состояния отдельных элементов в растворах используемых кислот.

1). Гидролизом Zr и Hf можно пренебречь в растворах с концентрацией H^+ -ионов $\geq 2-4$ г экв/л (за исключением растворов H_2SO_4). Маловероятно образование смешанных комплексов $Zr(Hf)(OH)_m A_n$ (где $A = ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-, BF_4^-$).

2). По способности к образованию комплексов ZrA_4 отдельные анионы можно расположить в следующей последовательности: $ClO_4^- \leq Br^- < NO_3^- < Cl^-$. Аналогичный ряд для гафния имеет последовательность $ClO_4^- < Cl^- < NO_3^-$. Образование анионных комплексов циркония (кроме сульфатных) можно предположить в растворах с концентрацией, больше $8NHNO_3$ и $6NHCl$. Гафний образует анионы только в соляной кислоте с предельной концентрацией, а также в серной кислоте.

3). Комплексообразование ниобия и тантала в азотной и хлорной кислотах выражено весьма слабо. Ниобий образует прочные анионные комплексы при концентрации $\geq 8NHCl$ и $> 1N H_2SO_4$. Примерно в той же области концентраций возникают анионные поликомплексы тантала.

4). Ниобий и тантал в области $4N$ и $8N H_2SO_4$ соответственно присутствуют в растворе в виде нейтральных бисульфатных комплексов наиболее вероятного состава $Nb(Ta)O(OH)_2 H_2SO_4$.

5). На состояние ниобия и, особенно, тантала весьма существенное влияние оказывают реакции полимеризации. Можно предположить, что в виде простых ионов встречается только ниобий в $> 8NHCl$ (и, по-видимому, также в H_2SO_4). Тантал не образует в минеральных кислотах мономеров. С полимеризацией ниобия и тантала связано и большое влияние "истории" и "возраста" растворов на экспериментальные данные. Это, в свою очередь, затрудняет воспроизводимость результатов.

6). "История" исходных растворов циркония и гафния сказывается прежде всего на кинетике процессов. На равновесное состояние она влияет мало.

Сорбция из водно-органических растворов

Наряду с изучением сорбции Zr, Hf, Nb и Ta из водных растворов проводились опыты со смешанными растворами. Использовались смеси соляной кислоты с метиловым, этиловым, изопропиловым спиртами, а также ацетоном и диоксаном. Используемые растворители представляют собой вещества различной химической природы с различной длиной углеродной цепи и структуры и обладающие различными физико-химическими свойствами (полярность, диэлектрическая проницаемость). Растворы соляной кислоты выбирались в связи с тем, что она обладает достаточно сильно выраженными комплексообразующими свойствами. Важным является также отсутствие окислительно-восстановительных свойств.

Влияние органических растворителей в общем сводится к:

- 1) изменению (уменьшению) диссоциации фонового электролита,
- 2) изменению диссоциации образующихся металлических комплексов (образуются более высокие комплексы),
- 3) дегидратации и сольватации комплексов,
- 4) обогащению (обеднению) интермицеллярного раствора органической компонентой.

Из-за отсутствия точных физико-химических данных, характеризующих некоторые приведенные выше процессы, количественная характеристика полученных результатов более затруднительна, чем для случая чисто водных растворов. Несмотря на это, полученные данные по сорбции из смешанных растворов не противоречат предложенному выше механизму захвата элементов силикагелем, а в некоторых случаях подтверждают его.

В целом можно сказать, что в области сорбции гидросокомплексов органические растворители способствуют сильному высаливанию. Сорбция из растворов с более высокой кислотностью обусловлена заметным изменением диссоциации комплексов, повышением устойчивости анионных комплексов, а также образованием несорбируемых сольватов. Высаливающий и сольватационный эффекты спиртов уменьшаются с увеличением длины углеродной цепи. Особенно большими сольватационными свойствами обладают ацетон и диоксан.

Сорбция в присутствии сильных комплексообразователей

Вышеприведенное уравнение (2) применимо также для описания сорбции в присутствии сильных комплексообразователей.

Нами изучалась сорбция циркония в присутствии шавелевой кислоты, ЭДТУ и арсеназо 1, а также сорбция ниобия и тантала в присутствии шавелевой, триоксиглумаровой, лимонной, винной кислот, ЭДТУ и H_2O_2 . Из полученных данных представлялось возможным рассчитать константы, приведенные в таблице 2. Аналогичные расчёты для остальных случаев невозможно пока провести, так как не удалось установить состав возникающих комплексов. Было замечено, что цирконий с арсеназо 1 образует, по крайней мере, два комплекса, причём комплекс, образующийся в $5N HNO_3$, заметно прочнее, чем в $1N HNO_3$. Также состав комплексов ниобия и тантала с α -гидроксикарбоновыми кислотами в $1-3N HNO_3$ и HCl образует комплексы полимерного характера.

Таблица 2
Устойчивость комплексов, определенная с помощью сорбции на силикагеле

Состав комплекса $B(OH)_m x_j$	Среда	$\log \beta_j$	
		Наши данные	Литературные данные
$Zr(C_2O_4)^{2+}$	$1N HNO_3$	$11,07 \pm 0,2$	10-12
	$5N HNO_3$	$11,28 \pm 0,2$	
$Zr(C_2O_4)_2$	$1N HNO_3$	20,28	18,5 - 23
Zr ЭДТУ	$1N HNO_3$	28,46	28 - 31
	$5N HNO_3$	30,63	
$Nb(OH)_3$ ЭДТУ	$1N HNO_3$	42,9	40 - 41
$Ta(OH)_3$ ЭДТУ	$1N HNO_3$	≤ 34	34
$Nb(OH)_4 H_2O_2$	$1N HNO_3$	6,1	-
$Ta(OH)_4 H_2O_2$	$1N HNO_3$	1,5	-

$$\beta_{j1} = \frac{[B(OH)_m x_j]}{[B(OH)_m][x]^j}$$

Использование силикагеля для разделения и очистки

Zr, Hf, Nb и Ta.

Как вытекает из рис. 1, применение гидратированного силикагеля может быть полезным и для решения целого ряда аналитических задач (разделение на силиконированном силикагеле нами не удалось). Было достигнуто удовлетворительное разделение Zr и Nb (в 2 и $10N HNO_3$), Nb и Ta (в $11N HCl$),

Zr и Hf (в 7N и 11N HCl). Особенно интересные результаты были получены в последнем случае, так как с изменением концентрации соляной кислоты изменяется порядок вымывания разделяемых элементов из хроматографической колонки. Разделение происходит в микро- и весовых количествах, добавка органических растворителей (спиртов) увеличивает коэффициент разделения. Силикагель использовался также для очистки Zr и Hf от щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных элементов, Al, Fe (III), Th, U (VI) в водных и водно-органических растворах. Исследовались наиболее эффективные способы десорбции.

В ы в о д ы:

1. Проведено систематическое изучение сорбции Zr, Hf, Nb и Ta на гидратированном и силиконированном силикагеле из растворов хлорной, азотной, соляной и серной кислот. На основании экспериментальных данных обсуждается наиболее вероятное состояние элементов в растворах и относительная устойчивость образующихся комплексов.

2. Изучена кинетика сорбции и десорбции в зависимости от "истории" исходных растворов, микро- и макроструктуры силикагеля, концентрации электролитов и неэлектролитов и присутствия маскирующих реагентов. Установлено, что основными факторами, влияющими на кинетику сорбции, являются: 1) внутренняя диффузия в зернах силикагеля и 2) скорость установления химического равновесия.

3. Полученные результаты объясняются на основании представления о том, что распределение элементов между водным раствором и гидратированным силикагелем происходит в соответствии с двумя процессами: а) распределение между свободным водным раствором и интермицеллярной жидкостью, заключенной в порах силикагеля, б) сорбция молекулярных комплексов элемента из интермицеллярной жидкости на поверхности силикагеля.

4. Установлено, что концентрация фонового электролита (минеральной кислоты) в интермицеллярной жидкости всегда ниже, чем в окружающем растворе. Вследствие этого переход распределяемых комплексов связан с частичной диссоциацией (гидролизом).

5. В собственном процессе сорбции могут участвовать как простые комплексы типа $B(OH)_z$ и BA_z , так и смешанные, типа $B(OH)_m A_{z-m}$, и полядерные частицы типа $B_g(OH)_m A_z A_{z-m}$ (B - центральный атом металла, z - его заряд, A - анион минеральной кислоты). Основным критерием, определяющим величину константы распределения комплекса, является степень его сольватации (гидратации).

6. Адсорбция на силиконированном силикагеле происходит по механизму молекулярной сорбции. Константы распределения отдельных комплексов определяются, в основном, теми же факторами, что и на гидратированном силикагеле, т.е. их сольватацией.

7. Проведено изучение сорбции Zr, Hf, Nb и Ta из водно-органических растворов (смеси соляной кислоты и метилового, этилового, изопропилового спиртов, ацетона и диоксана). Показано, что основными факторами, влияющими на сорбцию из водно-органических растворов, являются: высаливающий эффект органической компоненты, сольватация металла и понижение диссоциации фонового электролита и распределяемого комплекса в результате изменения диэлектрической проницаемости раствора.

8. Изучалось маскирующее влияние ряда комплексобразователей на сорбцию циркония, ниобия и тантала и условия их использования при десорбции. Рассчитаны константы устойчивости некоторых образующихся комплексов. Показано, что ниобий и тантал с α -гидроксикарбоновыми кислотами образуют в основном комплексы полимерного характера.

9. Разработаны способы точного и быстрого контроля радиохимической чистоты ^{95}Zr и ^{95}Nb , основанные на применении полупроводникового γ -спектрометра и хроматографии на бумаге, пропитанной хелатообразующими реагентами. Уточ-

нены некоторые физические константы радиоактивного распада ^{95}Zr . Показано, что описанный в литературе способ очистки ^{95}Zr от ^{95}Nb с помощью сорбции на стеклянной вате не пригоден для практических целей.

10. Изучены условия сорбированного разделения в водных и смешанных водно-органических растворах Zr и Nb , Zr и Hf (микро- и весовые количества) Nb и Ta , а также разработаны методы их очистки от щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных элементов, урана, тория, алюминия и железа.

Л и т е р а т у р а

1. M.Kyrš, R.Caletka: The stability constants of the complex of Zr(IV) with EDTA; *Talanta* 10, 1115 (1963).
2. R.Caletka, M.Kyrš: Zum Mechanismus der Zirkonium Sorption auf Silikagel aus Einem Salpetersäure Medium; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 29, 1150 (1964).
3. R.Caletka, M.Kyrš, J.Rais: On the Mechanism of the Zirconium Sorption on Silikagel from Nitric Acid Medium; Preprint UJV 1079/64 (1964).
4. R.Caletka, M.Kyrš, J.Rais: Sorption of zirconium by Silika Gel from Nitrate Medium in the Presence of Oxalic Acid, EDTA and Arsenazo I; *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 26, 1143 (1964).
5. R.Caletka, M.Kyrš, J.Rais: EDTA Complexes in Strongly Acidic Media; *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 28, 1760 (1967).
6. R.Caletka: Rozdělení ^{95}Zr a ^{95}Nb pomocí extrakční chromatografie; *Chemické listy* (1968) (в печати).
7. Р.Цалетка, Я.Врзэл. Измерение смеси ^{95}Zr и ^{95}Nb с помощью Ce(Li) - детекторов; Препринт ОИЯИ, Р-2739, Дубна 1968.
8. Р.Цалетка, Т.Д.Зайцева. Очистка циркония и гафния адсорбцией на силикагеле из смешанных растворов. Препринт ОИЯИ 6-3500, Дубна, 1967.

9. Р.Цалетка, Т.Д.Зайцева. Разделение циркония и гафния адсорбцией на силикагеле из солянокислых растворов. Препринт ОИЯИ 6-3977, Дубна, 1968.

10. J.Rais, M.Kyrš, R.Caletka: Study of the Sorption of Zirconium on Silica Gel from Tributylphosphate Solutions in Benzene; *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 27, 463 (1965).

11. R.Caletka, J.Rais, M.Kyrš: Zpusob odstranění malých množství Zr z organické fáze obsahující HNO_3 , TBP a benzen; *Čsl. Pat.* 116653 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 июля 1968 года.