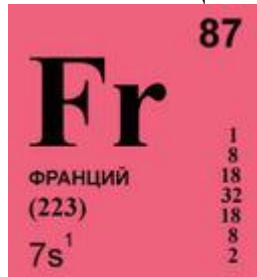
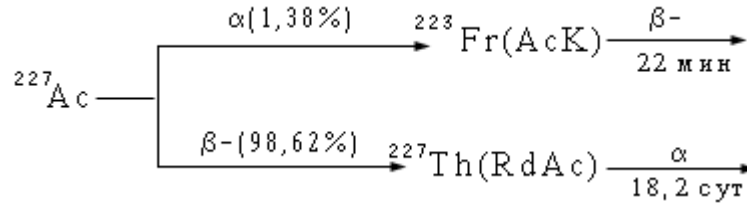


3. ФРАНЦИЙ



Франций (лат. Francium), Fr, химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 87, атомная масса 223,0197, наиболее тяжелый элемент группы щелочных металлов

Назван по имени Франции, родины М. Перей, открывшей (по радиоактивности) элемент (открытие – 1939; присвоение названия - 1964) среди продуктов распада ряда ^{235}U . М. Перей удалось доказать, что ядра ^{227}Ac в 12 случаях из 1000 испускают α -частицы и при этом переходят в ядра элемента №87 с массовым числом 223, который и выделила Перей (AcK). Франций образуется при α -распаде ^{227}Ac по схеме



Один из редчайших и наименее устойчивых из всех радиоактивных элементов, встречающихся в природе.

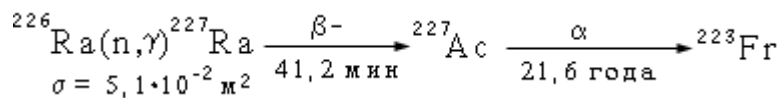
3.1 Изотопы франция

Известно более 25 изотопов франция с массовыми числами от 203 до 229; все они очень неустойчивы (периоды полураспада от 22 мин до $5 \cdot 10^{-3}$ с). Из них ^{223}Fr и ^{224}Fr встречаются в природе, являясь членами естественных радиоактивных семейств ^{235}U и ^{232}Th . Наиболее долгоживущий β -радиоактивный ^{223}Fr ($T_{1/2} = 21,8$ мин, испускает β -лучи, $E_{\text{макс}} = 1,2$ МэВ и α -частицы с пробегом в воздухе 3,5 см) – член одной из побочных ветвей радиоактивного ряда урана-235 и может быть выделен из природных урановых минералов. Другой важный изотоп франция ^{222}Fr (α , ЭЗ)* и имеет период полураспада 19,3 мин. ^{212}Fr может быть получен в результате реакций глубокого расщепления урана и тория протонами высоких энергий.

$^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{223}\text{Fr}$ 1,4 процента, сопровождается α -излучением

$^{227}\text{Ac} \rightarrow ^{227}\text{Th}$ 98,6 процентов, сопровождается β -излучением

Наиболее важным источником ^{223}Fr являются препараты актиния, получающиеся при нейтронном облучении радия по схеме



Периодическая система элементов																	
Н																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Его старое название— «актиний К» (AcK). Как член радиоактивного ряда ^{235}U , ^{223}Fr в ничтожных количествах присутствует в природе, причём 1 атом Fr приходится на $3 \cdot 10^{18}$ атомов природного урана. В равновесии с 1 кюри ^{227}Ac находится $2,5 \cdot 10^{-8}$ г ^{223}Fr . Согласно расчёту, в поверхностном слое Земли толщиной 1,6 км содержится около 24,5 г Fr. По оценкам, его равновесное содержание в земной коре равно 340 г. Кроме того, в одной из побочных ветвей радиоактивного ряда тория содержится франций-224 с периодом полураспада 3,0 минуты. Его равновесное содержание в земной коре составляет лишь 0,5 г. Микроскопические количества ^{223}Fr и ^{224}Fr могут быть химически выделены из минералов урана и тория. Другие изотопы франция получают искусственным путём с помощью ядерных реакций. Изотопы Франция образуются при реакциях глубокого отщепления на тории, а также в реакциях многозарядных ионов, ускоренных до высоких энергий, с различными элементами, например $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O}, \text{xn})^{213}\text{Fr}$, $^{203}\text{Tl}(^{12}\text{C}, \text{xn})^{215}\text{Fr}$, $^{208}\text{Pb}(^{11}\text{B}, \text{xn})^{219}\text{Fr}$. ^{221}Fr является продуктом распада ряда нептуния.

3.2 Физические и химические свойства

Нейтральный атом франция в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Rn}]7s^1$. В соответствии с этим единственной степенью окисления франция является +1.

Свойства франция изучены недостаточно из-за невозможности выделения весовых количеств. Химически самый активный из всех щелочных металлов - похож по свойствам на цезий. Всегда сокристаллизуется с его соединениями. Плотность Fr может быть 2,5 г/см³, температура плавления 8—11 С (экстраполяция по щелочным металлам), кипения 640—660 С

Все химические свойства франция изучены радиохимическими методами с использованием цезия в качестве специфического носителя. Массы франция в этих опытах не превышают 10⁻¹⁵ г (массовая активность ²²³Fr составляет 1,7·10¹⁵ Бк/мг). В соответствии с положением в периодической системе франций должен иметь более отрицательный стандартный потенциал E⁰_{Me/Me+}, чем цезий. Поэтому он может быть выделен только на ртутном катоде. Однако амальгама франция очень неустойчива и разлагается через несколько минут после выключения тока.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома франция. 7s¹, атомный радиус 2,77 Å, атомный объём 80,5-98 см³/г-атом, радиус иона Fr⁺ 1,81 Å. Плотность 2,48 г/см³, t_{пл}-8-11°, t_{кип}=6490-679°С, потенциал ионизации Fr⁰→Fr⁺→Fr²⁺ 3,98 и 21 эВ, соответственно. Во всех соединениях франций проявляет степень окисления +1. Оптический спектр Fr⁺ состоит из широконо дублета в красной и тесного дублета в фиолетовой области спектра. Энтальпия образования газообразного иона Франция 106,8 ккал/моль. В растворах франций ведёт себя как типичный щелочной металл, по свойствам он больше всего напоминает цезий. Почти все соли франция хорошо растворимы в воде; при кристаллизации франций изоморфно осаждается с гетерофосфорновольфрамовой и гетерофосфорномолибденовой кислотами из сильно кислых растворов HCl и HNO₃, с перхлоратом, пикратом, тартратом, гексахлорплатинатом и др. солями цезия, а также кобальтонитритом натрия и цезия из углекислого раствора.

Табл. 10. Некоторые изотопы франция

Радио- нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характери- стическое, γ- и анни- гиляционное излучение	β-излучение, конверсион- ные элект- роны и электроны Оже	
²¹⁹ Fr	21 мс	α	3,49·10 ⁻³	3,50·10 ⁻⁴	²¹⁵ At радиоакт.
²²⁰ Fr	27,4 с	α	1,22·10 ⁻²	2,72·10 ⁻²	²¹⁶ At радиоакт.
²²¹ Fr	4,8 мин	α	3,10·10 ⁻²	9,81·10 ⁻³	²¹⁷ At радиоакт.
²²² Fr	14,4 мин	β ⁻	—	7,31·10 ⁻¹	²²² Ra радиоакт.
²²³ Fr	21,8 мин	β ⁻	5,88·10 ⁻²	3,91·10 ⁻¹	²²³ Ra радиоакт.

Франций / Francium (Fr)	
Атомный номер	87
Внешний вид	радиоактивный щелочной металл
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	223,0197 а.е.м. (г/моль)
Электронная конфигурация	[Rn] 7s ¹
Химические свойства	
Радиус иона	(+1e) 180 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	0,7
Электродный потенциал	Fr←Fr ⁺ −2,92 В
Степени окисления	+1
Термодинамические свойства	
Температура плавления	300 К
Теплота плавления	15 кДж/моль
Температура кипения	950 К
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	Кубическая

Являясь самым активным щелочным металлом, франций проявляет пониженную способность к комплексообразованию и гидролизу. Большинство солей франция хорошо растворимы в воде. К трудно растворимым соединениям франция относятся перхлорат, пикраткобальтинитрит, хлороплатинат и некоторые другие соли, которые изоморфно соосаждаются с аналогичными солями цезия. Из сильно кислых растворов франций количественно выделяется с гетерополикислотами состава $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ и $H_7[P(W_2O_6)] \cdot nH_2O$.

Среди галогенидов франция наиболее изучен хлорид. Важным свойством хлорида франция является его летучесть; температура начала возгонки $FrCl$ составляет в воздухе $225^\circ C$, в вакууме $110^\circ C$. Поведение хлоридов Франция и цезия при различных температурах позволило создать методы разделения этих элементов в виде летучих хлоридов.

Франций получают в микроколичествах, выделяя его из смеси) продуктов распада ряда актиноурана, облученных препаратов радия, из смеси продуктов глубокого расщепления тория или других тяжелых элементов. Достаточно сложной проблемой является также отделение франция от его специфического носителя цезия.

Независимо от пути получения франция первой стадией его выделения чаще всего является соосаждение с гетерополикислотами. Дальнейшая очистка производится методами ионного обмена и распределительной хроматографии. Метод ионного обмена с применением катионитов КУ-1 и Дауэкс-50 с успехом используется как для выделения франция из продуктов распада ряда актиноурана (рис. 30), так и для отделения франция от цезия (рис. 31). В качестве элюентов используются растворы HCl различной концентрации. Отделение этим методом Франция от тяжелых щелочных металлов основано на увеличении коэффициента распределения с уменьшением радиуса гидратированного иона в ряду $Rb < Cs < Fr$.

В последнее время выделение франция осуществляется методом экстракционной хроматографии, основанным на экстракции тетрафенилбората франция нитробензолом, нанесенным на силикагель. Франций и цезий элюируются из колонки растворами соляной или азотной кислот различной концентрации.

Отделение франция от других природных радиоактивных элементов (Ac, Th и др.) можно провести экстракционными или хроматографическими методами. Отделение Франция от актиния достигается осаждением последнего аммиаком, сульфидом аммония, карбонатом натрия или фтористоводородной кислотой, с использованием лантана, как носителя. Франций при этом остаётся в растворе, из которого он концентрируется (после добавления в качестве носителя цезия).

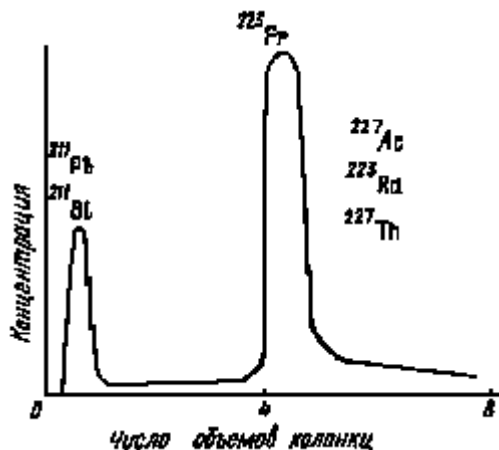


Рис. 1. Хроматограмма разделения ^{223}Fr от ^{227}Ac и продуктов его распада на катионите Дауэкс-50х4, элюент HCl (1 моль/л)

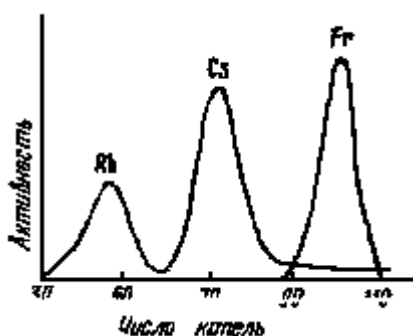


Рис. 2. Хроматограмма разделения рубидия, цезия и франция на катионите КУ-1: элюент HCl (5,5 моль/л)

Для получения препаратов франция без носителя охлаждённый исходный раствор насыщается HCl , осадок удаляется. К раствору добавляется 3-4 капли 0,4 М кремнефосфорновольфрамовой кислоты, осадок промывается холодной концентрированной HCl и растворяется в воде. Раствор помещается в ионообменную колонку с смолой Дауэкс-50. Колонка промывается холодной водой, после чего франций вымывается концентрированной HCl . Разделение занимает меньше 0,5 часа и франций получается 95%-ной чистоты. Франций может быть выделен также электрофорезом на бумаге при потенциале 80 в/см или методом хроматографии на бумаге. В последнем случае полоска с нанесённым на неё препаратом актиния выдерживается в течение 15 мин в атмосфере водяного пара. Последующее хроматографирование в 10%-ном растворе карбоната аммония приводит к перемещению франция с фронтом растворителя. Удаление франция с хроматографической бумаги производится путём обработки её дистиллированной водой.

Количественное определение франция осуществляют измерением его радиоактивности. ^{212}Fr определяют сцинтилляционным методом по α -активности. ^{223}Fr преимущественно регистрируют по β^- -излучению ($E_\beta = 1,15 \text{ МэВ}$).

Франций нашел практическое применение в биологии при изучении распределения щелочных металлов в организме животных. Было показано, что он фиксируется в злокачественных опухолях в начальный период заболевания. Это наряду с крайне малым временем жизни изотопов франция делает его перспективным для ранней диагностики раковых заболеваний. ^{223}Fr , как дочерний продукт распада ^{227}Ac , применяется для количественного определения актиния в природных объектах (по β -излучению дочернего ^{223}Fr), а также для исследования миграции ионов тяжёлых щелочных металлов в биологических объектах. FrCl используется для обнаружения раковых опухолей.

3.3 Биологическое действие

МАГАТЭ для изотопов франция в условиях 40-часовой рабочей недели ($f_1=1$) рекомендует следующие нормативы, представленные в **Табл. 11**.

Табл. 11. Гигиенические нормативы по работе с францием

Ра- дио- нук- лид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДКД, Бк/л
^{222}Fr			$2 \cdot 10^7$		$7 \cdot 10^3$
^{223}Fr			$2 \cdot 10^7$		$1 \cdot 10^4$

В организме определение содержания изотопов франция проводят по γ -излучению от тела и β^- , γ -излучению от биосубстратов (моча, кровь, кал). При работе с радиоактивным францием необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. Неотложная помощь включает дезактивацию рук и лица водой с мылом, моющими порошками «Эра», «Астра». Внутрь в качестве сорбентов — бентонит 20,0:200,0; ферроцин 1,0:100,0 с последующим вызыванием рвоты (апоморфин 1% — 0,5 мл подкожно) или обильное промывание желудка. Мочегонные (фонурит 0,25 г, гипотиазид 0,2 г). Слабительные, очистительные клизмы.