

С 4136
С-776

Радиожурнал 1966,
т. 8, в. 5, с. 509-513.

29/10-6
V

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-2001



И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
КЮРИЯ И ЕВРОПИЯ
ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ.

АБСОЛЮТНО ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1965

P-2001

3039/2 48

И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
КЮРИЯ И ЕВРОПИЯ
ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

В предыдущей работе ^{1/} применялся метод экстракции для изучения комплексообразования америция и прометия. В настоящей работе этот метод был использован для определения состава и констант устойчивости юрия и европия с винной, щавелевой, нитрилтриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотами. В качестве органического реагента, образующего экстрагируемые внутри-комплексные соединения, применялся 0,5М раствор теноилтрифторацетона НТТА в бензоле.

Методика эксперимента и расчет констант устойчивости комплексов были описаны в предыдущей работе ^{1/}. Совместная экстракция юрия и европия с последующим измерением коэффициентов распределения этих элементов позволила определить константы устойчивости C_m и E_u в одной серии экспериментов. Для определения точной разницы между устойчивостью комплексов америция и юрия применялась совместная экстракция этих элементов и коэффициенты распределения отдельных трансуранов определялись из α -спектра измеренного на 2π - α -камере со 100-канальным амплитудным анализатором (см. рис. 1).

Результаты и обсуждения

В таблице 1 приведены значения коэффициентов распределения φ_0 юрия ($^{242}Cm + ^{244}Cm$) и европия (^{154}Eu) между 0,50М раствором НТТА в бензоле и водной фазой ($\mu = 0,1$). Из полученных результатов следует, что константа экстракции юрия ($\log K = -7,30 \pm 0,02$) немного выше константы экстракции америция ($\log K = -7,48 \pm 0,03$) и меньше константы экстракции европия ($\log K = -7,18 \pm 0,03$).

Из коэффициентов распределения φ юрия и европия в присутствии винной кислоты (H_2Tart) разной концентрации (см. рис. 2 и таблицу 2) видно, что с изученной области рН образуются комплексы $C_mTart_2^-$ и $E_uTart_2^-$ с константами устойчивости $\log \beta_2 = 6,84 \pm 0,03$ и $6,79 \pm 0,03$ для C_m и E_u соответственно. Маннинг ^{2/} приводит для $\log \beta_2$ комплекса европия значение 6,17.

Значения $\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1$ для оксалатных комплексов юрия и европия приведены на рис.2. Экспериментальные точки для C_m и E_u лежат на одной кривой, наклон которой изменяется от 2 (для низких концентраций оксалатных ионов) до 3 (для высоких концентраций оксалатных ионов). Константы устойчивости комплексов $C_mOxal_n^{(3-2n)-}$ и $E_uOxal_n^{(3-2n)-}$

определены методом Ледена^{/3/} $\log \beta_2 = 8,8$ и $\log \beta_3 = 12,1$. Наши данные соответствуют результатам Керейчука и Парамоновой^{/4/}, которые приводят для оксалатных комплексов европия значения $\log \beta_2 = 8,6$ и $\log \beta_3 = 11,5$ ($\mu = 0,5$). Лебедев с сотрудниками^{/5/} нашли, что термодинамическая константа устойчивости комплекса См Oxal_2^- равна $1,4 \cdot 10^{10}$ ($\log \beta_2 = 10,14$).

Данные по экстракции кюрия и европия в присутствии нитрилтриуксусной кислоты (H_3X) указывают на то, что в области pH 3-5,3 образуются комплексы См X_2^{3-} и Eu X_2^{3-} . Константа устойчивости комплекса кюрия ($\log \beta_2 = 20,13 \pm 0,03$) выше константы устойчивости аналогично комплекса америция ($\log \beta_2 = 19,71 \pm 0,03$), но ниже константы устойчивости комплекса европия ($\log \beta_2 = 20,42 \pm 0,02$). В литературе пока нет данных по изучению комплексообразования См и Eu с нитрилоуксусной кислотой.

При изучении экстракции кюрия и европия в присутствии этилендиаминтетрауксусной (H_4Y) и 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотами (H_4Z) было найдено, что образуются комплексы типа Me Y^- и Me Z^- с константами устойчивости $\log \beta_1 = 17,10 \pm 0,04$ для См Y^- , $\log \beta_1 = 18,35 \pm 0,03$ для См Z^- , $\log \beta_1 = 17,34 \pm 0,02$ для Eu Y^- и $\log \beta_1 = 18,51 \pm 0,03$ для Eu Z^- .

Значение константы устойчивости комплекса Eu Y^- , определенное в настоящей работе, соответствует литературным данным^{/7/}. Величина $\log \beta_1$ комплекса кюрия с H_4Y , определенная Фужером ($\log \beta_1 = 18,45$,^{/6/}) по-видимому завышена, так как в этом случае кюрий по устойчивости комплексов занимал бы место между диспрозием и гольмием.

Из результатов, полученных в настоящей работе, следует, что кюрий образует более устойчивые комплексы чем америций. Самая большая разница между константами устойчивости наблюдались у нитрилтриацетатных комплексов ($\log \beta_2(\text{См}) - \log \beta_2(\text{Am}) = 0,42$). Это обстоятельство показывает на то, что H_3X является наилучшим из исследованных комплексообразователей для разделения америция и кюрия. Константы устойчивости комплексов европия выше (за исключением тартратных комплексов), соответствующих комплексов кюрия. Из сравнения с литературными данными (см.^{/1/}) следует, что по устойчивости комплексов кюрий ближе к самарию, чем к своему гомологу гадолинию.

В ы в о д ы

1. Определена константа экстракции кюрия ($\log K = -7,30 \pm 0,02$) и европия ($\log K = -7,18 \pm 0,03$) с теноилтрифторацетоном. Растворитель - бензол.

2. Определен состав и константы устойчивости комплексов кюрия и европия с винной ($\log \beta_2 = 6,84 \pm 0,03$ для См и $\log \beta_2 = 6,79 \pm 0,03$ для Eu), шавелевой

($\log \beta_2 = 8,8$ и $\log \beta_3 = 12,1$ для См и Eu), нитрилтриуксусной ($\log \beta_2 = 20,13 \pm 0,03$ для См и $\log \beta_2 = 20,42 \pm 0,02$ для Eu), этилендиаминтетрауксусной ($\log \beta_1 = 17,10 \pm 0,04$ для См и $\log \beta_1 = 17,34 \pm 0,02$ для Eu) и 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотами ($\log \beta_1 = 18,35 \pm 0,03$ для См и $\log \beta_1 = 18,51 \pm 0,03$ для Eu).

3. Показано, что устойчивость комплексов кюрия выше устойчивости аналогичных комплексов америция, но меньше устойчивости соответствующих комплексов европия.

Л и т е р а т у р а

1. И.Стары. Препринт ОИЯИ Р-2000, 1965.
2. P.G.Manning. Canadian J. Chemistry, **41**, 2557 (1963)
3. L.Leden. Dissertation, Lund 1943.
4. А.С.Керейчук, В.И.Парамонова. Радиохимия **5**, 464 (1963).
5. И.А.Лебедев, С.В.Пирожков, Г.Н.Яковлев. Радиохимия **2**, 549 (1960).
6. J.Fuger. J.Inorg. Nucl. Chem., **4**, 332 (1958).
7. J.Bjerrum, G.Schwarzenbach, L.G.Sillén. Stability Constants. Part II, The Chemical Society, London 1957.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 февраля 1965 г.

Т а б л и ц а 1

Определение константы экстракции кюрия и европия

pH	$\log \varphi_0$		$\log K$	
	См	Eu	См	Eu
2,22	-1,52	-1,49	-7,28	-7,25
2,30	-1,30	-1,14	-7,30	-7,14
2,31	-1,3	-1,2	-7,33	-7,23
2,37	-1,09	-0,85	-7,30	-7,06
2,40	-1,04	-0,94	-7,34	-7,24
2,44	-0,94	-0,72	-7,36	-7,12
2,50	-0,78	-0,67	-7,38	-7,27
2,57	-0,42	-0,46	-7,23	-7,27
2,60	-0,32	-0,20	-7,22	-7,10
2,62	-0,28	-0,17	-7,24	-7,13

-7,30 \pm 0,02 -7,18 \pm 0,03

Таблица 2

Определение констант устойчивости комплексов кюрия и европия с винной кислотой

рН	[H ₂ Tart] , мол/л	log q		log β ₂	
		C _m	E _u	C _m	E _u
3,35	0,010	+0,12	0,18	6,83	6,89
3,38	0,010	0,10	0,30	6,90	6,82
3,42	0,010	0,16	0,40	6,90	6,78
3,48	0,010	0,22	0,50	6,94	6,78
3,50	0,010	0,22	0,50	6,96	6,80
3,55	0,010	0,40	0,50	6,87	6,79
3,50	0,040	-0,71	-0,56	6,71	6,68
3,52	0,040	-0,68	-0,64	6,72	6,80
3,54	0,040	-0,67	-0,58	6,75	6,78
3,62	0,040	-0,56	-0,45	6,82	6,83
				6,84±0,03	6,79±0,03

Таблица 3

Определение констант устойчивости комплексов кюрия и европия с нитрилотриуксусной кислотой

рН	[H ₃ X] , мол/л	log q		log β ₂	
		C _m	E _u	C _m	E _u
2,95	0,010	-1,6	-2,0	20,07	20,39
3,09	0,010	-1,5		20,07	
3,30	0,010	-1,5		20,18	
3,69	0,010	-1,05		20,06	
4,55	0,010	-0,40	-0,50	20,22	20,44
4,73	0,010	-0,10	-0,27	20,09	20,38
4,98	0,010	0,02	-0,10	20,22	20,46
5,00	0,010	0,06	-0,04	20,20	20,42
5,11	0,010	0,34	0,10	20,03	20,39
5,29	0,010	0,33	0,18	20,20	20,47
				20,13±0,03	20,42±0,02

Таблица 4

Определение констант устойчивости комплексов кюрия и европия и этилендиаминтетрауксусной кислоты

рН	[H ₄ Y] , мол/л	log q		log β ₁	
		C _m	E _u	C _m	E _u
4,70	0,001	-1,06	-1,22	17,01	17,29
4,70	0,002	-1,39	-1,58	17,04	17,35
4,90	0,001	-0,90	-1,00	17,05	17,27
4,91	0,002	-1,40	-1,35	17,26	17,33
5,31	0,001	-0,42	-0,64	17,01	17,35
5,36	0,002	-0,90	-0,90	17,26	17,38
5,39	0,001	-0,34	-0,50	17,03	17,31
5,80	0,005	-0,69	-0,083	17,17	17,43
				17,10±0,04	17,34±0,02

Таблица 5

Определение констант устойчивости комплексов кюрия и европия с 1,2-диаминоциклогексантиетрауксусной кислотой

рН	[H ₄ Z] , мол/л	log q		log β ₁	
		C _m	E _u	C _m	E _u
4,78	0,001	-0,86	-0,89	18,30	18,45
4,94	0,002	-1,16	-1,24	18,36	18,56
4,95	0,001	-0,85	-0,86	18,46	18,57
5,05	0,002	-0,93	-1,05	18,35	18,59
5,19	0,010	-1,35	-1,40	18,22	18,39
5,30	0,002	-0,70	-0,60	18,40	18,42
5,42	0,002	-0,60	-0,66	18,42	18,60
5,67	0,010	-0,84	-0,96	18,26	18,50
				18,35±0,03	18,51±0,03

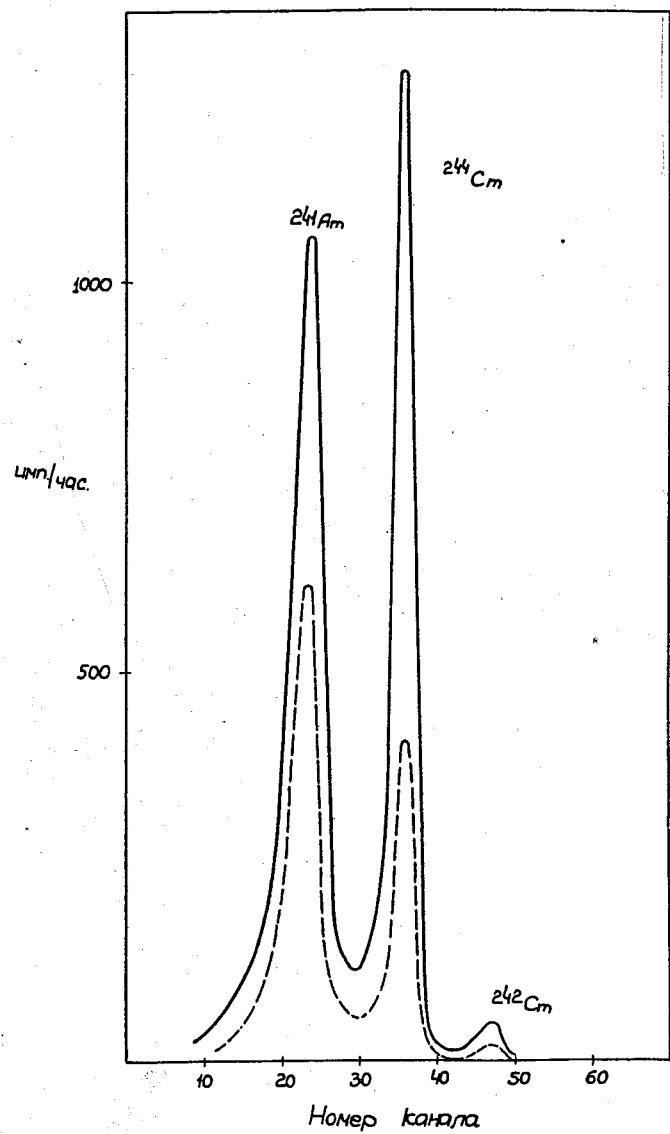


Рис. 1. α - спектр органической (пунктирная линия) и водной фаз (сплошная линия).

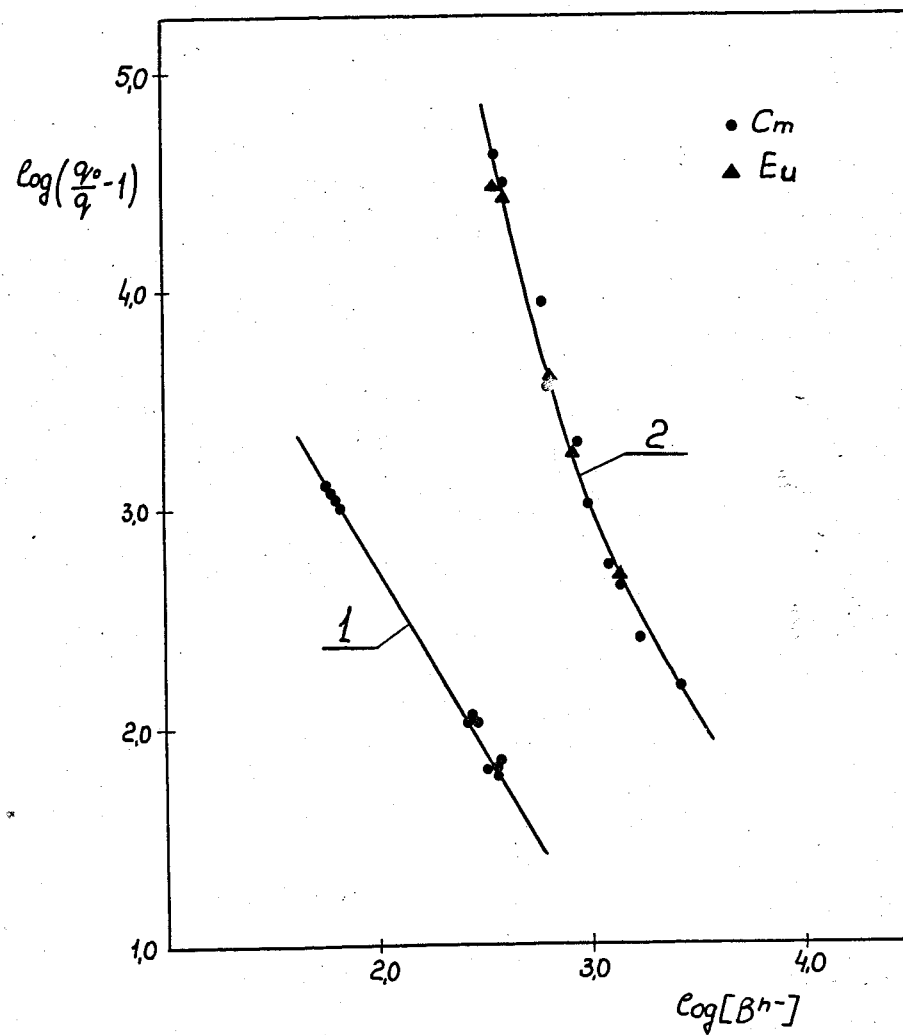


Рис. 2. Зависимость значений $\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)$ на $[B^{n-}]$ для тартратных (кривая 1) и для оксалатных комплексов (кривая 2) юрия и европия.