

С 448

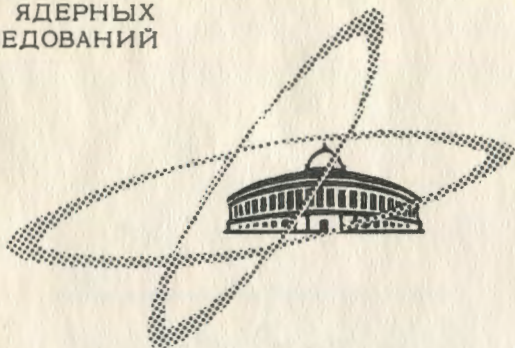
Г-256

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1759

7/8-64.



Б.А. Гвоздев, Ю.Т. Чубурков

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ЭКСТРАКЦИЯ КЮРИЯ И ФЕРМИЯ  
ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНОМ

1964

Б.А. Гвоздев, Ю.Т. Чубурков

ЭКСТРАКЦИЯ КЮРИЯ И ФЕРМИЯ  
ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНОМ

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

2691/3 чг.

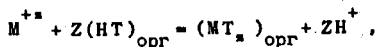
## В в е д е н и е

Метод экстракции внутрикомплексных соединений в настоящее время приобретает все большее значение в радиохимических исследованиях при изучении продуктов ядерных реакций. Экстракция дает возможность значительно сократить время выделения исследуемых продуктов и очистки их от большого количества мешающих элементов. Кроме того, экстракционный метод позволяет изучать химические свойства индикаторных количеств элементов.

В настоящей работе количественно изучалась экстракция юрия и фермия раствором теноилтрифторацетона (ТТА) в толуоле из ацетатных растворов и растворов  $\alpha$ -гидроокси-изомасляной кислоты, при различных значениях pH с целью определения констант экстракции и констант устойчивости возникающих комплексов. Из аналогичных исследований известна только работа<sup>/1/</sup>, в которой определялся коэффициент распределения этих элементов при экстракции раствором ТТА из монохлоруксусной кислоты при одном значении pH. Сделанные на основании этих данных расчеты<sup>/2/</sup> носят оценочный характер.

## Т е о р и я

Экстракция металла раствором ТТА может быть представлена в виде двухфазной реакции:



где  $M^{+n}$  - концентрация ионов металла,  $(HT)_{\text{орг}}$  - концентрация ТТА в органической фазе.

При малых концентрациях металла в сравнении с концентрацией ТТА константу экстракции можно написать в виде:

$$K = \frac{q_0 [H^+]^n}{[HT]_{\text{орг}}^n}, \quad (1)$$

где  $q_0 = \frac{[MT_z]_{\text{орг}}}{[M^{+n}]}$  - коэффициент распределения металла между органической и водной фазами. Из уравнения (1) можно получить логарифмическое выражение зависимости от концентрации водородных ионов ( $H^+$ ), которое имеет вид:

$$\lg q_0 = \lg K + z \lg [HT]_{\text{орг}} + z pH^n. \quad (1')$$

Производная выражения (1') при pH имеет вид:

$$\frac{\partial \lg q_0}{\partial \text{pH}} = -Z.$$

Таким образом, величина заряда металла определяется наклоном кривой  $\lg q_0 = f(\text{pH})$ . Этот метод является наиболее простым для определения величины заряда иона металла.

Двухфазная константа устойчивости комплекса металла может быть рассчитана из выражения:

$$\lg \beta_n Q_n = \lg K + z \lg q_{\text{HT}} + Z_p K_{\text{HT}}, \quad (2)$$

где  $\beta = \frac{[\text{MT}_n]}{[\text{M}^{z+}][\text{T}]^n}$  - константа устойчивости комплекса  $\text{MT}_n$ ,  $Q_n = \frac{[\text{MT}_n]_{\text{орг}}}{[\text{MT}_n]}$  - коэффициент распределения комплекса  $\text{MT}$  между органической и водной фазами,  $\text{p}K_{\text{HT}}$  - отрицательный логарифм константы диссоциации ТТА.

Выражение (2) получается также преобразованием уравнения (1)<sup>/3/</sup>.

В присутствии комплексообразователя (НВ) коэффициент распределения ( $q_k$ ) будет отличаться от коэффициента распределения ( $q_0$ ) полученного без комплексообразователя. По уменьшению коэффициента распределения можно рассчитать константу устойчивости неэкстрагируемого комплекса  $\text{MB}_z$  методом, предложенным в работах<sup>/3,4/</sup>, пользуясь уравнением

$$\frac{q_0}{q_k} = 1 + \sum_{s=1}^z \beta_s [\text{B}^-]^s, \quad (3)$$

где  $\beta_s = \frac{[\text{MB}_s]}{[\text{M}^{z+}][\text{B}^-]^s}$  - константа устойчивости комплекса  $\text{MB}_s$ ,  $[\text{B}^-]$  - концентрация аниона комплексообразователя,  $z$  - количество адендов, присоединенных к иону металла.

Выражение (3) можно представить в виде:

$$\frac{\partial \lg(\frac{q_0}{q_k} - 1)}{\partial \lg[\text{B}^-]} = z. \quad (4)$$

Следовательно, количество адендов ( $z$ ), присоединенных к иону металла, может быть определено по наклону кривой

$$\lg(\frac{q_0}{q_k} - 1) = f(\lg[\text{B}^-]).$$

#### Методика работы

Распределение фермия и кюрия между органической и водной фазами изучалось на изотопах  $\text{Sm}^{242}$  и  $\text{Fm}^{252}$ . Изотоп фермия-252 получался на циклотроне многозарядных ионов Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ по реакции  $U^{238}(\text{Ne}^{20}, \alpha 2n)\text{Fm}^{252}$ . Выделение и очистка фермия производилась по методике, описанной в работе<sup>/5/</sup>.

Эксперименты проводились с индикаторными количествами кюрия и фермия. Количество фермия в опыте составляло  $10^4$  атомов. Кюрий и фермий одновременно экстрагировались из 0,1М раствора ацетатного буфера при различных значениях pH. Экстракция производилась 0,2М раствором ТТА в толуоле при соотношении фаз 1:1. После проведения экстракции фазы разделялись и высушивались на золотых подложках для измерения  $\alpha$ -активности.

Измерение  $\alpha$ -активности производилось на ионизационной камере с сеткой. Разрешение данного  $\alpha$ -спектрометра видно из рис. 1 на примере измерения органической фазы, полученной при экстракции из раствора с  $\text{pH} = 3,1$ .

В другой серии опытов кюрий экстрагировался 0,2М раствором ТТА из 0,1М и 0,4М растворов  $\alpha$ -гидрооксиизомасляной кислоты. Измерение  $\alpha$ -активности в этом случае производилось на сцинтилляционном счетчике.

#### Результаты и обсуждение

Зависимость коэффициентов распределения ( $q_0$ ) кюрия и фермия от pH показаны на рис. 2 (кривая 1, 2). Как видно из рисунка, заряд ионов кюрия и фермия в растворе равен трем. Значение pH при  $q_0 = 1$ , когда половина металла переходит в органическую фазу, для кюрия составляет  $\approx 3,6$ , для фермия  $\approx 3,3$ . Фактор разделения кюрия и фермия ( $F = \frac{q_{\text{Fm}}}{q_{\text{Cm}}}$ ) в исследуемой области pH равен  $\approx 10$ .

Для определения константы (K) необходимо знать величину равновесной концентрации ТТА в толуоле  $[\text{HT}]_{\text{орг}}$ . Эта величина может быть определена по формуле:

$$[\text{HT}]_{\text{орг}} = \frac{q_{\text{HT}} [\text{HT}]_{\text{исх}}}{1 + q_{\text{HT}}},$$

где  $q_{\text{HT}}$  - коэффициент распределения ТТА между толуолом и водной фазой,  $[\text{HT}]_{\text{исх}}$  - исходная концентрация ТТА в толуоле.

Коэффициент распределения ( $q_{\text{HT}}$ ) для 0,2М раствора ТТА в толуоле был определен экспериментально титрованием ТТА в водной фазе. В диапазоне pH от 2 до 6  $q_{\text{HT}}$  получен равным 40. Следовательно,  $[\text{HT}]_{\text{орг}} = 0,195 \text{ M}$ .

В таблице 1 приведены константы экстракции для кюрия и фермия, рассчитанные по уравнению (1) при различных значениях pH.

Средняя величина константы экстракции  $K_{\text{см}} = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$ ,  $K_{\text{Фм}} = (2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$ . В этой же таблице приведены значения двухфазной константы устойчивости комплексов кюрия и фермия с ТТА, рассчитанные по формуле (2). При расчетах использовались значения  $-\lg K_{\text{HT}} = 6,38$ <sup>/6/</sup>.

Зависимость коэффициента распределения юрия от pH растворов  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты показана на рис. 2 (кривая 3, 4). Как видно из рисунка, в присутствии такого комплексообразователя как  $\alpha$ -гидрооксизомасляная кислота концентрацией до 0,4М все же возможна полная экстракция юрия раствором ТТА. Однако кривые экстракции сдвинуты в область более высоких значений pH. Отклонение от линейной зависимости связано с изменением диссоциации  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты от pH.

Для определения констант устойчивости комплексов юрия с  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислотой по уравнению (3) вместо концентрации аниона комплексообразователя необходимо брать его активность ( $a_B$ ). Зависимость  $\lg(\frac{q_0}{q} - 1)$  от  $\lg a_B$  представлена на рис. 3. Активность аниона  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты определялась по формуле:

$$a_B = \frac{[HB]_0}{\frac{a_H}{K_{HB}} + \frac{1}{\bar{y}}}$$

где  $[HB]_0$  - концентрация  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты,  $\bar{y}$  - средний коэффициент активности одновалентного иона (при ионной силе 0,1 и 0,4 равен 0,78 и 0,84, соответственно),  $K_{HB}$  - константа диссоциации  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты, равная  $1,5 \cdot 10^{-4}$  [7].

Из рис. 3 видно, что количество адендов ( $v$ ), присоединенных к иону юрия, равно двум. Видимо можно считать, что юрий дает в этих условиях с  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислотой комплекс вида  $CmB_2^+$ . Величина константы устойчивости комплексов  $CmB_2^+$ , рассчитанная по формуле (3), приведена в таблице II. Из таблицы видно, что при изменении значения pH от -4 до -5,5 и концентрации  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты от 0,1 до 0,4М величина константы устойчивости комплекса ( $\beta_2$ ) с  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислотой остается в пределах ошибки опыта постоянной и составляет  $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ .

Необходимо отметить, что вычисления, проводимые по этому методу, справедливы, когда  $q_0$  есть коэффициент экстракции в отсутствие комплексообразователя. В нашем случае, как было сказано выше, коэффициент распределения  $q_0$  определялся при экстракции юрия из 0,1М ацетатного буфера. Однако устойчивость ацетатных комплексов юрия должна быть, по аналогии с редкоземельными элементами [8], настолько мала, что присутствием ацетатного буфера можно пренебречь.

#### Выводы

1. Получены коэффициенты распределения юрия и фермия при экстракции из 0,1М ацетатных растворов, для юрия из 0,1М и 0,4М растворов  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты 0,2М раствором ТТА в толуоле.

2. Рассчитаны константы экстракции (K) и двухфазная константа устойчивости ( $\beta_2, Q_{cm}$ ) комплексов юрия и фермия с ТТА.  $K_{cm} = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{Fm} = (2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$ ,  $(\beta_2, Q_{cm})_{cm} = (2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ ,  $(\beta_2, Q_{cm})_{Fm} = (2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{16}$ .

3. Исходя из того, что в исследуемой области pH и концентрации  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты комплекс юрия, видимо, имеет форму  $CmB_2^+$ , вычислена полная константа устойчивости этого комплекса, равная  $(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ .

В заключение авторы выражают глубокую благодарность И.Стары за ценные замечания при обсуждении результатов работы, Е.Д.Донцу и Г.Кумпфу за любезно предоставленный  $\alpha$ -спектрометр.

#### Литература

1. L. B. Magnusson, M. L. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6207 (1954).
2. A. M. Poskanzer, B. M. Foreman, J. L. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 323 (1961).
3. I. Stary. *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **25**, 2630 (1960).
4. I. Stary. *Anal. Chem. Acta* **28**, 132 (1963).
5. И. Брандштетт и др. *Радиохимия*. **5**, (8), 694 (1963).
6. E. H. Cook, R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6103 (1952).
7. H. Deelstra, F. Verbeem. *Bulletin des Societes Chimiques Belges*, **72**, 9-10, 612 (1963).
8. A. Sonesson. *Acta Chem. Scand.* **12**, 1937 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 июня 1964 г.

Т а б л и ц а I

Константа экстракции и двухфазная константа экстракции фермия и юрия ТТА

рН	Фермий		Юрия	
	$K \cdot 10^9$	$\beta_{\alpha} Q_{\alpha} \cdot 10^{-15}$	$K \cdot 10^8$	$\beta_{\alpha} Q_{\alpha} \cdot 10^{-16}$
3,1	2,6	2,3	2,6	2,5
3,1	2,3	2,0	2,8	2,2
3,3	2,6	2,6	2,9	2,6
3,5	2,0	2,7	1,8	1,5
3,5	2,2	1,9	1,9	1,7
3,6	1,8	1,4	3,8	3,3
3,9	2,2	1,9	-	-

ср.  $2,2 \pm 0,3$     ср.  $2,1 \pm 0,3$     ср.  $2,6 \pm 1,1$     ср.  $2,3 \pm 1,0$

Т а б л и ц а II

Константа устойчивости комплекса юрия с  $\alpha$ -гидроксиизомасляной кислотой

Конц. $\alpha$ -гидрокси-изомасляной кислоты	рН	$\beta_{\alpha} 10^6$
0,4 м	4,14	3,2
	4,42	3,3
	4,66	1,8
	4,74	1,4
	4,95	2,3
	5,05	2,0
	5,29	1,4
	5,32	1,8
	5,42	2,2
	5,42	2,2
0,1 м	4,42	4,0
	4,52	3,6
	4,70	2,0
	4,95	2,0
	5,05	2,4
	5,20	1,8
5,32	1,7	

ср.  $2,3 \pm 0,6$

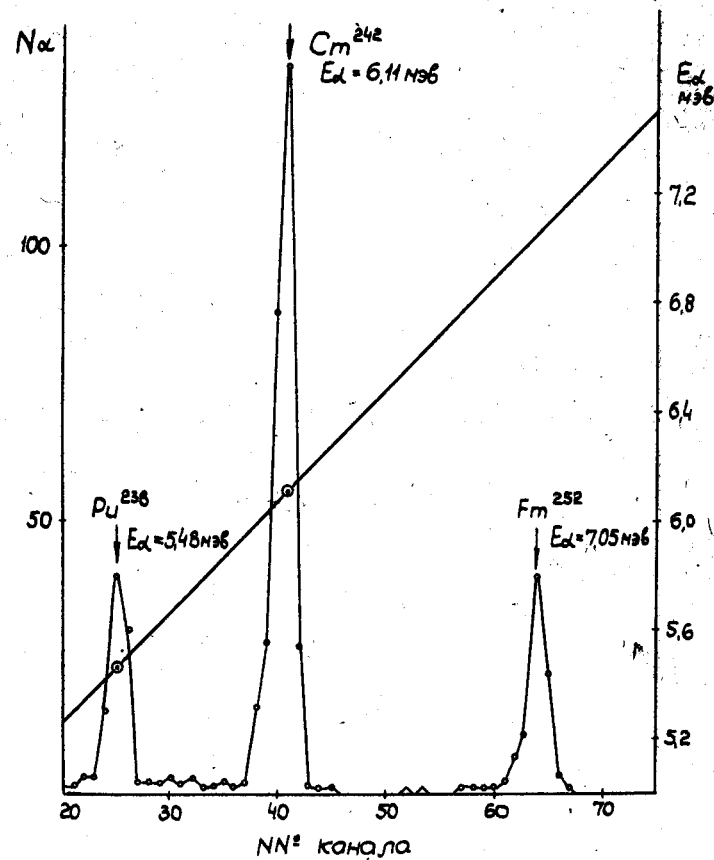


Рис. 1.  $\alpha$  - спектр органической фазы при рН=3,1 ( $Pu^{238}$  добавлен для калибровки).

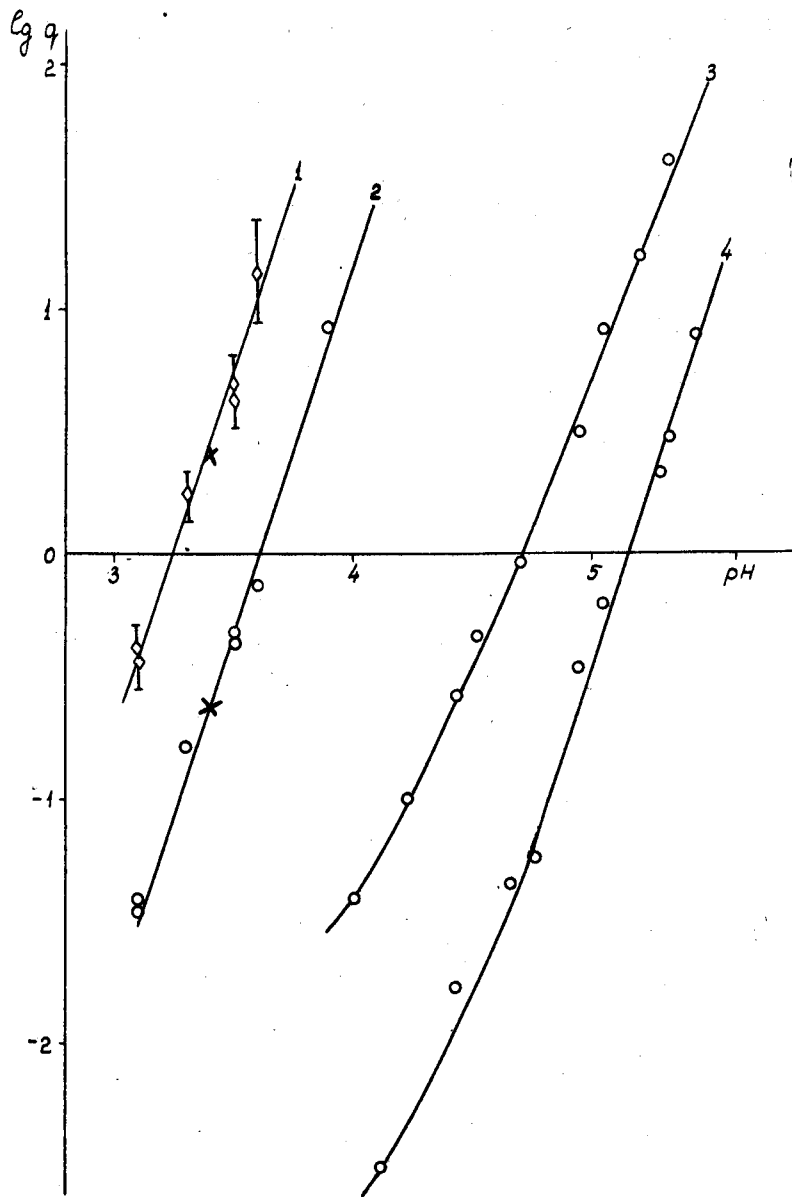


Рис. 2. Зависимость  $\lg q$  от pH водного раствора при экстракции Fm и Cm 0,2M раствором ТТА в толуоле. 1 - экстракция Fm из 0,1M ацетатного раствора; 2 - экстракция Cm из 0,1M ацетатного раствора, 3 - экстракция Cm из 0,1M  $\alpha$ -гидроксизомасляной кислоты; 4 - экстракция Cm из 0,4M  $\alpha$ -гидроксизомасляной кислоты; X - данные взяты из литературы [1].

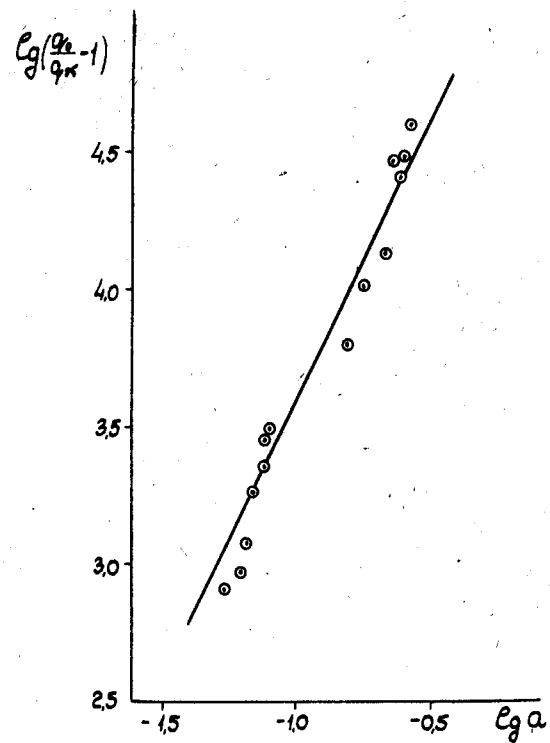


Рис. 3. Зависимость  $\frac{q_0}{q_k} - 1$  от логарифма активности аниона  $\alpha$  - гидроксизомасляной кислоты.