

С 4136

В-17

Радиохимия, 1966, т. 8, 5/II - 65  
с. 347-352. ✓

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1940



Ван Чуан-пэнь, А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин

ЦЕМЕНТАЦИЯ АМАЛЬГАМОЙ НАТРИЯ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В СОСТОЯНИИ СВОБОДНОМ ОТ НОСИТЕЛЯ,  
ИЗ АЦЕТАТНЫХ РАСТВОРОВ

АБОРТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1965

Ван Чуан-пэнь, А.Ф.Новгородов<sup>х)</sup>, В.А.Халкин

ЦЕМЕНТАЦИЯ АМАЛЬГАМОЙ НАТРИЯ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В СОСТОЯНИИ СВОБОДНОМ ОТ НОСИТЕЛЯ,  
ИЗ АЦЕТАТНЫХ РАСТВОРОВ

Направлено в журнал "Радиохимия"



<sup>х)</sup> Институт ядерной физики АН Казахской ССР.

2916/2 чр.

В 1941 году Мак-Кой впервые показал, что можно использовать цементацию редкоземельных элементов амальгамой натрия из ацетатно-цитратных растворов для получения амальгамы европия<sup>/1/</sup>. Продолжая эти работы, Марш нашел, что и другие р.з.э. цериевой группы могут цементироваться натриевой амальгамой из ацетатных растворов<sup>/2/</sup>, и использовал это свойство для получения чистых соединений некоторых р.з.э.<sup>/3-5/</sup>. Из элементов иттриевой группы в аналогичных условиях цементируется только иттербий. За последнее время появилось несколько работ, посвященных цементации р.з.э. амальгамами щелочных металлов<sup>/6-8/</sup>, и разделению их при электрохимическом восстановлении на катодах из амальгам щелочных металлов<sup>/8-11/</sup>. В работе Саюна и Царевой<sup>/8/</sup> были приведены экспериментальные условия, позволяющие количественно (на 98-100%) извлекать из буферных ацетатно-хлоридных растворов все р.з.э. цериевой группы, от лантана до европия, и иттербий.

Ни в одной из упомянутых выше работ не даны экспериментально обоснованные представления о механизме цементации. Баррет<sup>/8/</sup> высказывает предположение, что цементация является суммой двух конкурирующих процессов: 1) восстановления ионов до металла и 2) образования на поверхности труднорастворимых гидроксидов р.з.э.

Все экспериментальные сведения о цементации р.з.э. амальгамами щелочных металлов были получены для концентраций лантанидов не менее  $10^{-2}$  М. Нам не известны работы, посвященные цементации радиоактивных изотопов р.з.э. в состоянии, свободном от носителя. Однако в ряде случаев<sup>/12/</sup> этим методом можно решить некоторые интересные задачи прикладной радиохимии, которые иначе не удастся выполнить. Поэтому нами было начато систематическое исследование процесса цементации ультрамалых количеств ( $10^{-12}$  -  $10^{-18}$  г) р.з.э. с точки зрения применимости его для решения задач ядерной химии и ядерной спектроскопии.

Работа со следовыми количествами позволяет получать экспериментальные данные, свободные от влияния вторичных процессов, связанных с изменением концентраций как в водной фазе, так и в амальгаме. А это, по-видимому, должно облегчить выяснение механизма цементации р.з.э. В настоящей статье приведены результаты первых экспериментов, выполненных нами в этом направлении.

## Экспериментальная часть

Работа проводилась с реактивами марки х.ч. Ртуть очищалась электролитически и затем перегонялась в вакууме. Микроколичества радиоактивных р.э.э. получались в результате реакций глубокого отщепления при облучении тантала протонами с энергией 860 Мэв. Сумма радиоактивных р.э.э. разделялась на катионите Dowex 50 X-8 с использованием в качестве элюента  $\alpha$  - оксиизобутирата аммония<sup>/13/</sup>.

Амальгама натрия готовилась электролизом 20%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , промывалась водой, спиртом и хранилась в атмосфере азота под слоем спирта. Цементация проводилась в делительной воронке следующим образом: к 10 мл исследуемого раствора с определенным рН и заданным соевым составом ( $\text{Na Acet}$ ,  $\text{H Acet}$ ,  $\text{NaCl}$ ) добавлялось 0,05 мл стандартного раствора радиоактивного микроэлемента в ацетатном буферном растворе. К полученному раствору доливалось 2 мл амальгамы натрия, и раствор перемешивался механической мешалкой или барботированием азота через амальгаму и раствор. Конечное рН ацетатного раствора, однозначно определяющее  $[\text{Acet}^-]$  в изучаемой системе, измерялось на ламповом потенциометре с использованием стеклянного электрода. После окончания цементации амальгама отделялась от раствора и разлагалась двукратной обработкой 5 мл кипящей 4N соляной кислотой. Радиоактивность растворов измерялась гейгеровским счетчиком типа МС-13. Результаты, приведенные в таблицах и на графиках, являются средними значениями нескольких определений. Как правило, отклонения отдельных определений от средней величины не превышали 1-2%.

## Результаты и обсуждение

Полученные нами экспериментальные данные представлены в таблицах 1-4 и на рисунках 1-3. На примере иттербия (табл. 1 и рис. 1) видно, что цементация микроколичеств р.э.э. 0,5%-ной амальгамой натрия проходит на 95-97% за 2 минуты, если количество натрия в амальгаме в начале цементации эквивалентно количеству кислоты в растворе (или больше его).

Оптимальное время цементации (2 мин) было выбрано на основе временной зависимости выделения иттербия (рис. 2). Эти определения проведены при двукратном избытке  $\text{Na}^{\circ}$  по отношению к  $\text{H Acet}$  в начале цементации. При изучении цементации  $\text{Eu}$  и  $\text{Sm}$  (табл. 2) были получены данные, подобные результатам для иттербия: при прочих равных условиях количество перешедшего в амальгаму элемента зависит от суммарной концентрации ацетата ( $\text{Na Acet} + \text{H Acet}$ ) в растворе перед цементацией. По нашему мнению, этот эффект является следствием различной степени окисления

натрия в амальгаме  $\text{H}^+$ -ионом уксусной кислоты и ни в коей мере не связана с комплексообразованием. Действительно, при  $\Sigma[\text{Acet}] = 0,65 \text{ M}$  цементируется 96%  $\text{Eu}$  за две минуты; за это время концентрация ацетат-иона в растворе увеличивается до  $0,59 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 5,75$ ); а при  $\Sigma[\text{Acet}] = 0,8 \text{ M}$  и при меньшей  $[\text{Acet}] = 0,57 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 5,16$ ) цементируется лишь 9%.

Для элементов, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния, цементация при прочих равных условиях тоже уменьшается с увеличением суммарной концентрации ацетата, но не так резко, как для  $\text{Yb}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Sm}$  (табл. 3), по-видимому, это связано с большой устойчивостью амальгамы этих элементов. В частности, амальгама  $\text{Nd}$  по данным Марша<sup>/3/</sup>, устойчивее амальгамы  $\text{Sm}$ .

Благодаря очень малым количествам р.э., в системе практически исключается отрицательно влияющее на цементацию образование гидроокислов на границе раздела амальгама-раствор. Процесс поэтому можно рассматривать как чисто электрохимический. Так как потенциал амальгамы натрия должен уменьшаться с увеличением концентрации ионов  $\text{Na}^+$  в растворе, мы предполагали, что за счет этого будет снижаться и цементация. Действительно, увеличение концентрации  $\text{NaCl}$  снижает извлечение  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ , и  $\text{Gd}$  (табл. 4). Однако на цементацию  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$  увеличение концентрации  $\text{NaCl}$  не оказывает никакого влияния. Это удивительно, так как по полярографическим данным<sup>/14-16/</sup> потенциал восстановления  $\text{Eu}^{+2} \rightarrow \text{Eu}^0$  равен  $-2,0 \text{ в}$ , а для  $\text{Nd}^{+3} \rightarrow \text{Nd}^0$   $-1,8 \text{ в}$ . Следовательно, уменьшение восстановительного потенциала амальгамы должно было бы отрицательно сказываться прежде всего на цементации  $\text{Eu}$ . Напрашивается вывод, что механизмы перехода в амальгаму натрия ультрамалых количеств р.э., имеющих устойчивое двухвалентное состояние и не имеющих его, по-видимому, разные.

При работе с лантанидами от  $\text{Lu}$  до  $\text{Tb}$ , которые не цементируются амальгамой натрия в макроколичествах, было найдено, что их радиоактивные изотопы в состоянии, свободном от носителя, также не цементируются, например, извлечение  $\text{Lu}$ ,  $\text{Tm}$  и  $\text{Er}$  не превышает  $10^{-3}\%$ .

С целью изучения возможности отделения микроколичеств цементирующихся р.э. от макроколичеств нецементирующихся нами были поставлены опыты по выяснению влияния концентрации  $\text{Tb}$  на цементацию радиоактивных изотопов  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Eu}$ . Выяснилось, что добавление даже долей миллиграмма  $\text{Tb}$  на миллилитр раствора резко снижает цементацию этих элементов (рис. 3). Степень цементации микроколичеств легких р.э. и иттербия в присутствии нецементирующегося элемента связана, видимо, с захватом цементирующихся микроколичеств гидроокислами тяжелых лантанидов, которые могут образовываться у поверхности ртути, так как при выделении

водорода на поверхности амальгамы могут достигаться высокие, порядка 11-12, значения pH /17-18/. Хорошо известно, что в ряду лантанидов основность нарастает от тяжелых элементов к легким, поэтому вероятно, что для одного и того же цементирующего элемента степень цементации при одинаковых условиях должна уменьшаться с увеличением порядкового номера сопутствующего нецементирующегося элемента. Возможно также, что при цементации микроколичеств на фоне нецементирующихся макроколичеств извлечение в амальгаму будет зависеть от интенсивности перемешивания.

### В ы в о д ы

I. Амальгама натрия из ацетатных буферных растворов количественно цементирует радиоактивные изотопы легких р.э.э., от La до Eu, и Yb в состоянии, свободном от носителя.

II. На степень цементации легких лантанидов, не имеющих устойчивого двухвалентного состояния, отрицательно влияет увеличение концентрации NaCl в растворе.

III. Элементы, которые не цементируются в макроколичествах, не цементируются и в микроколичествах.

IV. Весомые количества нецементирующихся элементов подавляют цементацию ультрамалых количеств легких лантанидов и иттербия.

### Л и т е р а т у р а

1. H.N.,McCoy. J.Am. Chem. Soc., 63, 6, 1622 (1941).
2. J.K.,Marsh. J.Chem. Soc., 6, 398 (1942).
3. J.K.,Marsh. J.Chem. Soc., 8, 523 (1942)
4. J.K.,Marsh. J.Chem. Soc., 1, 8 (1943).
5. J.K.,Marsh. J.Chem. Soc., 8, 531 (1943).
6. М.Г.Саюн, К.Х.Царева. Ж.Н.Х., 7, 2, 227 (1962).
7. M.F.,Barrett, D.Sweasey, N.E.,Topp. J.Inorg. Nucl. Chem., 24, 5, 571 (1962).
8. M.F.,Barrett, D.Sweasey, N.E.,Topp. J.Inorg. Nucl. Chem., 25, 10, 1273 (1963).
9. В.П.Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 4, 4, 451 (1962).
10. В.П.Шведов, Фу И-бей. Радиохимия, 4, 4, 457 (1962).
11. В.П.Шведов, П.Г.Антонов. Радиохимия, 5, 3, 342 (1963).

12. Ван Чуан-пэнь, К.Я. Громов, Ж. Желев, В.В. Кузнецов, Ма Хо Ик, Г. Муэноль, А.Ф. Новгородов, Хань Шу-жунь, В.А. Халкин. Известия АН СССР, сер. физ., 28, 2, 252 (1964).
13. M. Vobesky, A. Mastalka. Collection Czechoslov. Chem. Commun. 28, 4, 709 (1963).
14. W. Noddack, A. Bruki. Z. Angew. Chem., 50, 20, 362 (1937).
15. C. R. Ecti, G. Glockler. J. Am. Chem. Soc., 70, 4, 1344 (1948).
16. A. Purushottam, B. H. S. V. Raghava Rao. Analyt. Chem. Acta., 12, 6, 501 (1955).
17. P. G. Hansen. J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 1/2 30 (1959).
18. P. G. Hansen. J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 3/4, 232 (1961).

Рукопись поступила в издательский отдел  
7 января 1965 г.

Таблица 1

Зависимость степени цементации иттербия без носителя от суммарной концентрации ацетата<sup>х)</sup>

Суммарная концентрация ацетата, М	рН исходного раствора					
	2,8		3,85		4,32	
	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %
0,1	10,5	95	10,5	94	10,4	94
0,2	7,1	97	7,15	95	8,0	96
0,4	6,9	97	6,45	95	7,4	98
0,6	6,6	96	7,0	98		
0,7	6,0	96				
0,8	5,6	26	6,25	95	6,45	97
0,9	5,1	0,5	5,85	46		
1,0			5,4	0,2	6,15	94
1,2					5,85	34
1,3					5,7	2,4
1,5					5,5	0,6

х) Амальгама натрия - 0,58%, объем амальгамы натрия - 2 мл, объем раствора - 10 мл, перемешивание барботированием азота, время перемешивания - 2 минуты.

Таблица 2

Зависимость степени цементации иттербия, европия и самария от суммарной концентрации ацетат-иона<sup>х)</sup>

Суммарная концентрация ацетата, М	Yb		Eu		Sm	
	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %
0,40	6,51	97	6,36	98	6,4	98
0,50	6,23	98	6,34	97	6,1	96
0,60	5,72	96	5,81	98	5,63	97
0,65	5,75	97	5,65	96	5,71	98
0,70	5,62	74	5,61	84	5,58	98
0,75	5,38	33	5,23	48	5,20	88
0,80	5,16	2,6	5,10	9	5,11	52
0,85	5,13	0,23	5,11	2,2	5,0	6
0,90			4,85	1,2	4,93	2,4
0,95					4,81	1,3

х) рН исходного раствора - 2,8, объем раствора - 10 мл, амальгама натрия - 0,53%, объем амальгамы натрия - 2 мл, перемешивание барботированием азота, время перемешивания - 2 минуты.

Таблица 3

Зависимость степени цементации церия, празеодима, неодима и европия от суммарной концентрации ацетата<sup>х)</sup>

Суммарная концентрация ацетата, М	Ce		Pr		Nd		Eu	
	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %	рН р-ра после цементации	Степень цементации, %
0,2	6,77	86	7,05	88	7,15	89	6,80	88
0,3	6,89	88	6,91	90	6,85	89		
0,4	6,58	88	6,71	90	6,62	88	6,53	94
0,5	6,42	89	6,25	87	6,35	85		
0,6			5,87	81	5,95	68	6,03	94
0,7	5,84	85	5,77	71				
0,8	5,71	69	5,69	54	5,70	40	5,63	81
1,0	5,24	44	5,18	30	5,23	17	5,20	5
1,2	4,90	22	4,93	17	4,87	10	4,83	1,0
1,3	4,78	20						
1,4					4,68	6		
1,5	4,60	15	4,63	10				
1,7	4,62	10	4,68	6				
1,8					4,50	2		

х) рН исходного раствора - 3,85, объем раствора - 10 мл, амальгама натрия - 0,53%, объем амальгамы натрия - 2 мл, перемешивание механической мешалкой, время перемешивания - 2 минуты.



Таблица 4

Зависимость степени цементации церия, празеодима, неодима, гадолиния, европия, самария и иттербия от концентрации хлористого натрия<sup>х)</sup>

Концентрация, М	Ce			Pr			Nd			Sm			Eu			Gd			Yb			
	pH	p-ра	Степень	pH	p-ра	Степень	pH	p-ра	Степень	pH	p-ра	Степень	pH	p-ра	Степень	pH	p-ра	Степень	pH	p-ра	Степень	
	после цементации	после цементации	после цементации, %	после цементации	после цементации	после цементации, %	после цементации	после цементации	после цементации, %	после цементации	после цементации	после цементации, %	после цементации	после цементации	после цементации, %	после цементации	после цементации	после цементации, %	после цементации	после цементации	после цементации, %	
0,1	6,11	94	6,23	93	6,15	95	6,28	95	6,11	95	6,18	54	6,19	96								
0,3	5,45	90	5,60	93																		
0,5	5,61	88	5,73	92	5,78	86	5,66	95	5,87	95	5,55	II	5,63	97								
1,0	5,5	81	5,49	90	5,63	77	5,49	97	5;51	98	5,50	6,5	5,60	96								
1,5	5,23	71	5,40	80	5,33	51	5,37	95	5,30	95	5,27	1,8	5,43	97								
2,0	5,56	65	5,35	75	5,41	43	5,43	97	5,35	97	5,38	0,8	5,38	96								
2,5	5,31	56	5,38	52	5,35	26	5,35	97	5,38	98		5,40	97									
3,0	5,12	48	5,25	45	5,28	14	5,28	98	5,30	99		5,25	97									
3,5	5,15	41	5,18	25	5,10	11	5,10	96	5,16	96		5,18	97									
4,0	5,10	34	5,05	16	5,12	7,5	5,14	97	5,07	97		5,20	97									

х) pH исходного раствора - 3,85, объем раствора - 10 мл, объем амальгамы натрия - 2 мл, суммарная концентрация ацетата - 0,25 М, концентрации амальгамы натрия - 0,33%, перемешивание механической мешалкой, время перемешивания - 4 минуты.

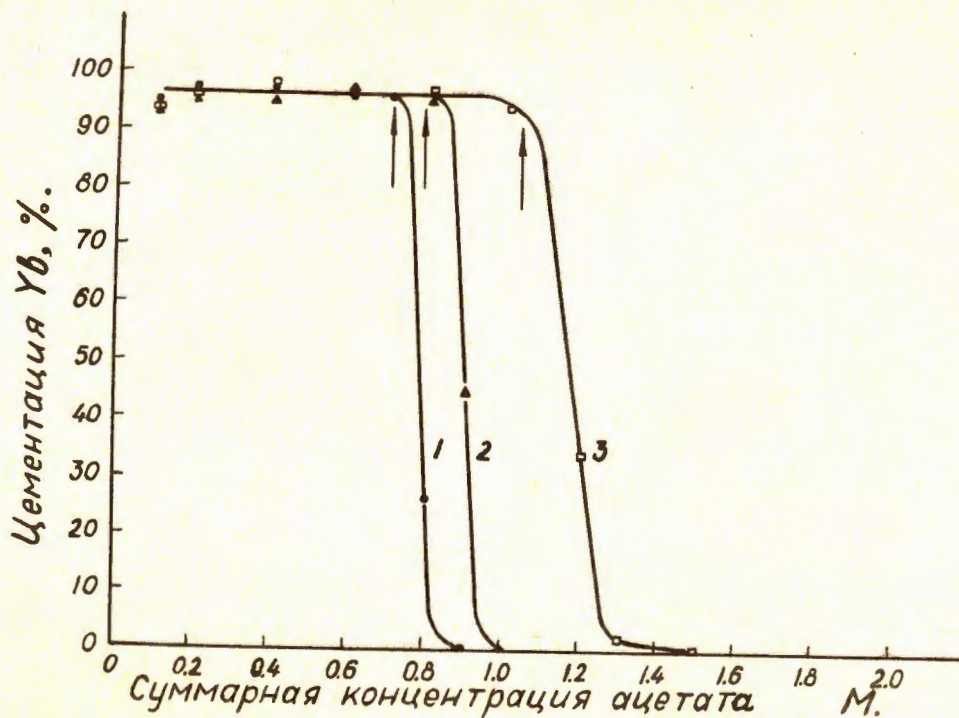


Рис. 1. Зависимость степени цементации иттербия без носителя 0,56%-ной амальгамой натрия от суммарной концентрации ацетата для растворов с различными значениями pH : 1 - pH = 2,28; 2 - pH = 3,85; 3 - pH = 4,32. Объем амальгамы - 2 мл; объем раствора - 10 мл. Перемешивание барботированием азота; время перемешивания - 2 минуты. Стрелками отмечены соответствующие эквивалентным количествам  $\text{Na}^+$  и  $\text{HAcet}$  в системе перед цементацией.

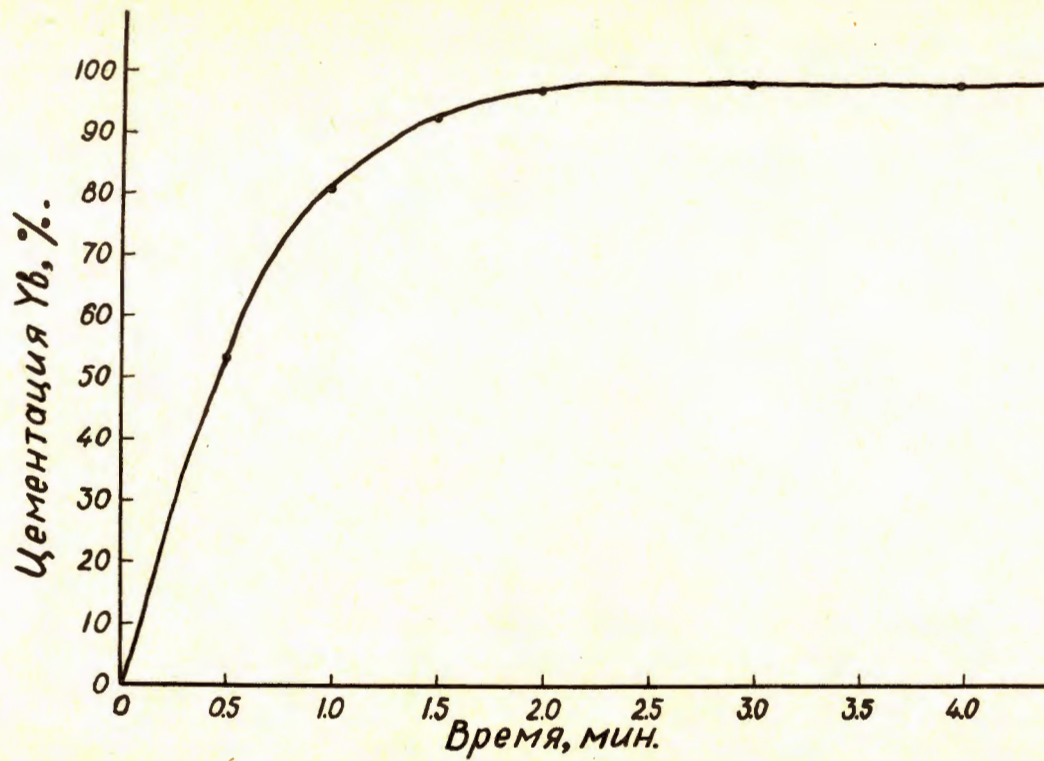


Рис. 2. Временная зависимость цементации иттербия без носителя. Начальное pH -4,32;  $\Sigma[\text{Acet}] = 0,4 \text{ M}$ ; объем раствора -10 миллилитров; концентрация амальгамы натрия - 0,58%; объем амальгамы натрия - 2 мл; перемешивание барботированием азота.

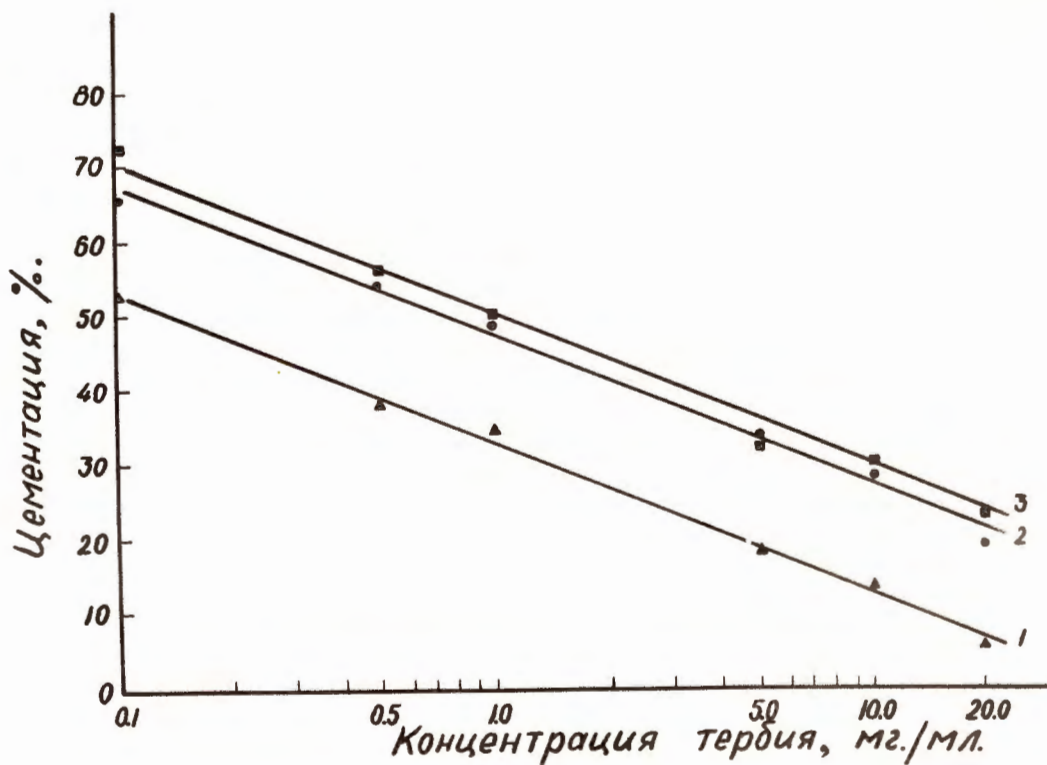


Рис. 3. Зависимость степени цементации безотносительных лантанидов от концентрации нецементирующихся р.э.э. (тербия). 1 - неодим, 2 - церий, 3 - европий. Начальное pH =3,85;  $\Sigma[\text{Acet}] = 0,4 \text{ M}$ ; объем раствора -10 миллилитров; концентрация амальгамы натрия - 0,5%; объем амальгамы - 2 мл; перемешивание барботированием азота; время перемешивания - 2 минуты.