

5/12-71

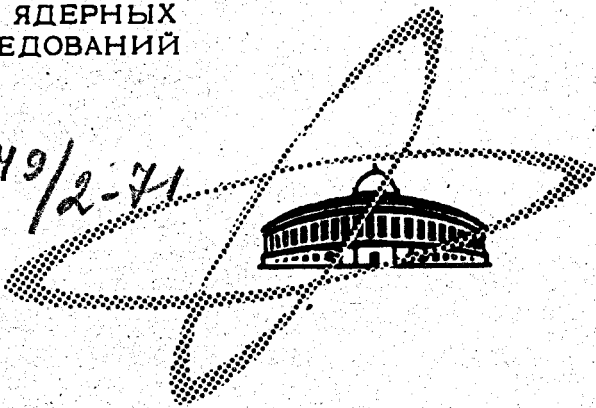
Щ-338

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

5-5588

1049/2-71



З.Щегловски , К.А.Гаврилов , Ким Юн Бон ,  
Ом Сан Ик , Я.Микульски

**ЭКСТРАКЦИЯ  
АКТИНИДНЫХ И ЛАНТАНИДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ  
ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АМИНАМИ**

I. Экстракция U,Np,Pu растворами  
цетилтриметиламмониевого бромиды и нитрата  
в хлороформе и дихлорэтаны  
из азотнокислых и солянокислых сред

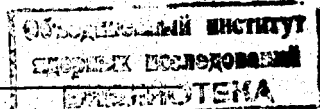
1971

З.Щегловски\*, К.А.Гаврилов, Ким Юн Бон,  
Ом Сан Ик, Я.Микульски\*

**ЭКСТРАКЦИЯ  
АКТИНИДНЫХ И ЛАНТАНИДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ  
ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АМИНАМИ**

I. Экстракция U, Np, Pu растворами  
цетилтриметиламмониевого бромиды и нитрата  
в хлороформе и дихлорэтаны  
из азотнокислых и солянокислых сред

Направлено в журнал "Nucleonika"



\* Институт ядерной физики (Краков).

## В в е д е н и е

Экстракция некоторых актинидных и лантанидных элементов четвертичным амином (тридодецилбутиламмониевым бромидом) из различных неорганических электролитов была нами исследована в работе /1/. Эта соль обладает хорошей растворимостью в дихлорэтаноле и других разбавителях, а также не образует эмульсии. Несомненный интерес представляют, конечно, и такие четвертичные амины, соли которых, кроме низкой растворимости в обычных полярных растворителях, обладают способностью образовывать в условиях экстракционной системы устойчивые эмульсии.

В настоящей работе были использованы цетилтриметиламмониевый бромид и нитрат, образующие в экстракционной системе устойчивые эмульсии. Однако, как будет показано ниже, нами были найдены условия, не допускающие их образования.

## Экспериментальная часть

Цетилтриметиламмониевый бромид  $[C_{16}H_{33}-N \equiv (CH_3)]Br$  (далее будем писать сокращенно СТМAB) был синтезирован на кафедре общей химии Ягеллонского университета. Эта соль обладает низкой растворимостью в обычных растворителях за исключением хлороформа и образует довольно устойчивые эмульсии. В связи с этим к раствору добавлялся изоамиловый спирт, который, с одной стороны, увеличи-

вал растворимость СТМAB в разбавителе (хлороформ, дихлорэтан), с другой - полностью устранял возможность образования эмульсии.

Мы нашли, что 0,1M раствор изоамилового спирта полностью исключает возможность образования эмульсии, а в случае дихлорэтана настолько увеличивает растворимость СТМAB, что позволяет получить растворы концентрацией 0,2M и выше.

Первоначальная попытка других авторов использовать СТМAB для экстракции ряда элементов не привела к успеху именно из-за трудности устранения эмульсии /2/.

Радиоактивные растворы четырех- и шестивалентных форм нептуния и плутония готовились при помощи известных окислительно-восстановительных реакций при систематическом контроле за валентностью с использованием метода бумажной хроматографии. Одновременно с растворами СТМAB в другой серии опытов использовался цетилтриметиламмониевый нитрат СТMAN, процедура приготовления которого состояла в следующем. Определенное количество СТМAB растворялось в нескольких миллилитрах абсолютного этилового спирта. Затем к раствору добавлялся раствор азотнокислого серебра до полного осаждения  $AgBr$ . Избыток серебра удалялся введением небольшого объема концентрированной соляной кислоты. Далее раствор упаривался в вакууме досуха. Для перекристаллизации осадка цетилтриметиламмониевого нитрата проводилось его растворение в минимальном объеме абсолютного этилового спирта с последующим его осаждением путем добавления безводного этилового эфира. Подобная операция по перекристаллизации повторялась дважды. Белые кристаллы цетилтриметиламмониевого нитрата затем использовались для приготовления растворов соответствующей концентрации.

Все опыты проводились в обычных стеклянных конических пробирках с притертыми пробками. Соотношение фаз было взято 1:1. Время перемешивания составляло 30 мин.

Для определения коэффициентов распределения исследуемых элементов из обеих фаз отбирались соответствующие аликвоты, которые после высушивания поступали на радиометрические измерения.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения шестивалентных форм урана, нептуния и плутония, а также  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  от концентрации азотной кислоты. Экстракция проводилась 0,1М раствором СТМАВ в 1М растворе изоамилового спирта в хлороформе. Как видно из рисунка, коэффициенты распределения возрастают с ростом  $Z$  элемента и увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$ . Интересно, что в данных условиях поведение шестивалентного плутония резко отличается от поведения урана и нептуния. Как видно из рисунка, при концентрации азотной кислоты выше 6М коэффициент распределения для шестивалентного плутония значительно возрастает и достигает своего максимального значения при 9М  $\text{HNO}_3$ , а затем резко падает. Этот факт, вероятно, можно объяснить тем, что в этих условиях начинает происходить выделение элементарного брома из экстрагента. В результате происходит восстановление шестивалентного плутония до четырехвалентного состояния. Для проверки этого предположения нами была проведена экстракция  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  в идентичных условиях с использованием цетилтриметиламмониевого нитрата. Полученные при этом результаты (рис. 1, кривая 5) полностью совпали с данными для СТМАВ, но только до концентрации 5М  $\text{HNO}_3$ . При увеличении концентрации ход кривой аналогичен ходу кривых для  $\text{U}^{\text{VI}}$  и  $\text{Np}^{\text{VI}}$  (кривые 1 и 2). Поскольку в процессе экстракции основную роль играет органический катион, то солевая форма экстрагента не имеет значения, если анионная часть не изменяет валентного состояния элемента. На этом же рисунке представлена зависимость коэффициента распределения для четырехвалентного плутония в тех же условиях (кривая 4). Видно, что коэффициент распределения для  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  значительно выше, чем для плутония шестивалентного. Возможно, что  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  в данных условиях образует такие анионные комплексы с азот-

ной кислотой, которые значительно лучше экстрагируются четвертичными аминами, чем шестивалентные формы этих элементов.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициентов распределения от концентрации  $\text{HNO}_3$  для этих же элементов при экстракции цетилтриметиламмониевым бромидом в 1М растворе изоамилового спирта в дихлорэтане.

Интересно, что при использовании в качестве растворителя дихлорэтана восстановительного процесса для  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  при высоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  не наблюдается.

Возможно, что природа растворителя играет вполне определенную роль в процессе экстракции четвертичными аминами. Особенно это характерно при использовании в качестве растворителя хлороформа, который сам по себе неустойчив и образует при разложении различные продукты типа муравьиной кислоты, фосгена и т.д.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов распределения  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Np}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  и  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  от концентрации соляной кислоты 0,1М раствором СТМАВ в 1М изоамиловом спирте в хлороформе. Как видно, здесь коэффициенты распределения для шестивалентных форм несколько выше, чем при экстракции из растворов  $\text{HNO}_3$ . Коэффициенты распределения  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  при низких концентрациях  $\text{HCl}$  несколько ниже, чем для  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Np}^{\text{VI}}$  и  $\text{Pu}^{\text{VI}}$ . Однако с повышением концентрации  $\text{HCl}$  коэффициент распределения резко возрастает и достигает своего максимального значения при 10М  $\text{HCl}$ .

Сравнение поведения  $\text{Pu}$  при экстракции из солянокислых и азотнокислых растворов показывает, что он, вероятно, образует при этом довольно различные анионные формы комплексов, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 5 (кривые 6,7,8).

На рис. 4 представлена аналогичная зависимость коэффициентов распределения урана, нептуния и плутония при экстракции 0,1М раствором СТМАВ в 1М изоамиловом спирте в дихлорэтано. Можно отметить, что при использовании в качестве растворителя дихлорэтана коэффициент распределения исследуемых элементов несколько выше, чем при растворении в хлороформе. Для четырехвалентного плутония подобный ход кривой мы наблюдали в работе /1/.

На рис. 5 представлена зависимость логарифма коэффициента распределения урана, нептуния и плутония от логарифма концентрации экстрагента (СТМАВ и СТМАН) в различных условиях (в скобках указаны величины наклонов). Как следует из рисунка, в 5М растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  шестивалентный уран и плутоний имеют наклоны, близкие к единице. Очевидно, в данных условиях эти элементы экстрагируются в виде анионных комплексов типа:  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ ,  $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  или  $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$ ,  $[\text{PuO}_2\text{Cl}_3]^-$ . Четырехвалентный плутоний в 5М  $\text{HCl}$  также имеет наклон, близкий к единице. Вероятно, он экстрагируется в форме  $[\text{PuCl}_5]^-$ . Однако, как в 8М  $\text{HCl}$ , он дает наклон, равный 1,84. По-видимому, четырехвалентный плутоний в 8М  $\text{HCl}$  экстрагируется в виде комплекса типа  $[\text{PuCl}_6]^{--}$ . В азотной кислоте с концентрацией 5 М и выше наклон для  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  приближается к 2. По-видимому, в последнем случае он экстрагируется в форме  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{--}$ .

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н. Флерову за предоставленную возможность выполнения данной работы.

### З а к л ю ч е н и е

1. Показана возможность применения цетилтриметиламмониевого бромида и нитрата для экстракции шести-и четырехвалентных форм урана, нептуния и плутония из растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ .

2. Найдены условия, не допускающие образования эмульсий в процессе экстракции СТМAB.

3. Определены сольватные числа для шестивалентных форм  $U$ ,  $Np$  и  $Pu$ , а также для четырехвалентного плутония.

4. Установлено определенное влияние солевой формы СРВ на экстракцию неустойчивых валентных состояний плутония.

#### Л и т е р а т у р а

1. Я. Чапкевич, К.А. Гаврилов, Я. Микульски, Ом Сан Ик, З. Щегловски. Препринт ОИЯИ, 12-4493, Дубна, 1969.
2. M. Vrchlansky, L. Sommer. Talanta, 15, 887 (1968).

Рукопись поступила в издательский отдел

29 января 1971 года.



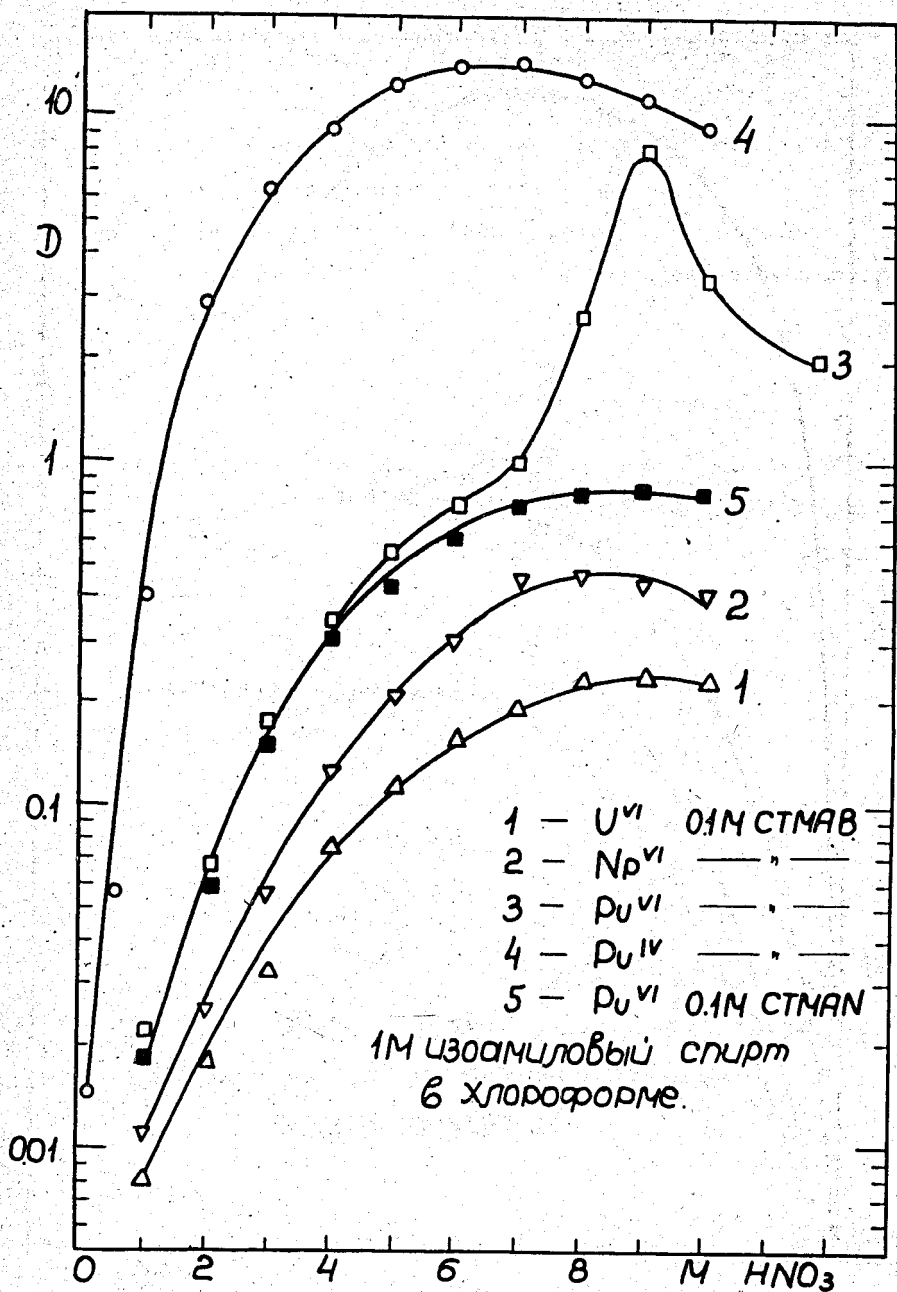


Рис. 1

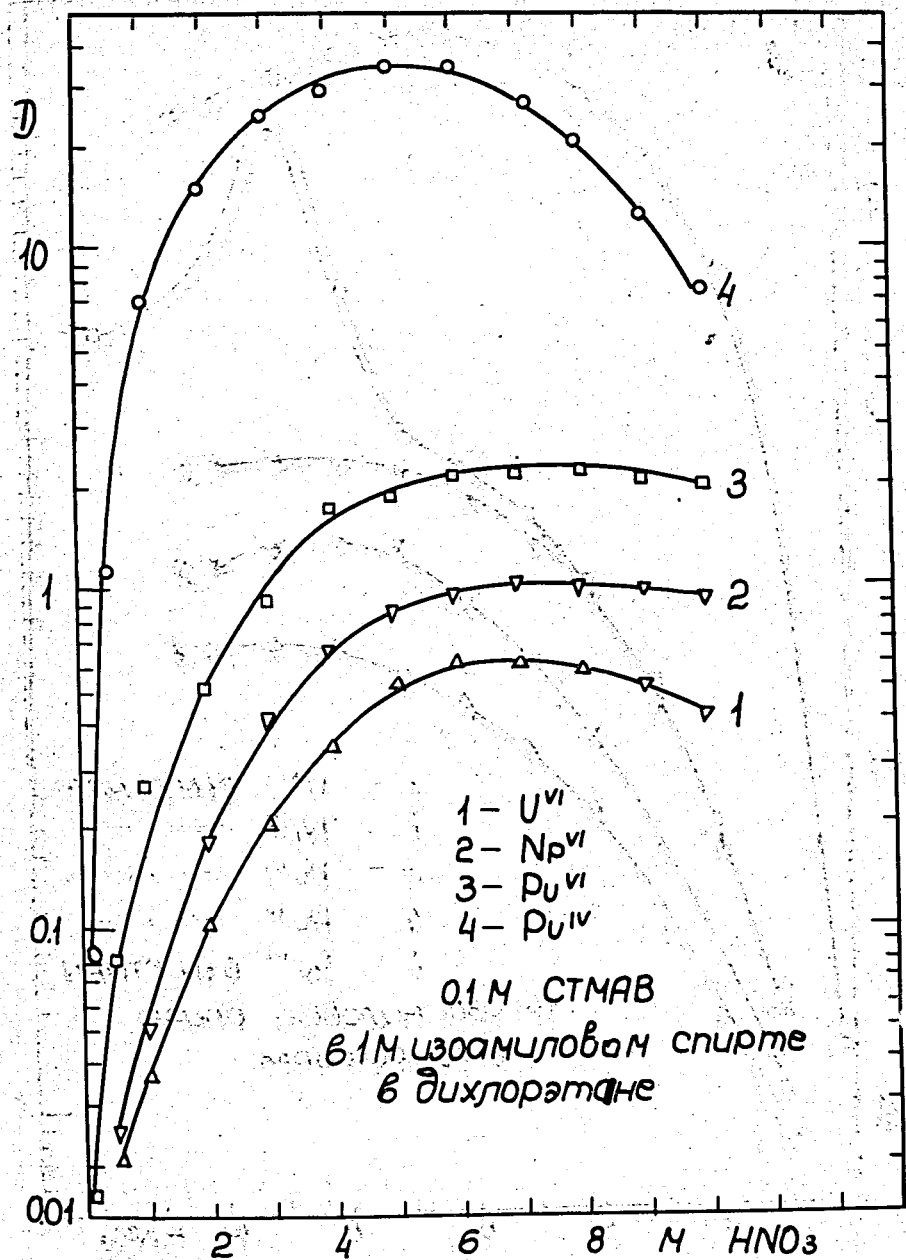


Рис. 2

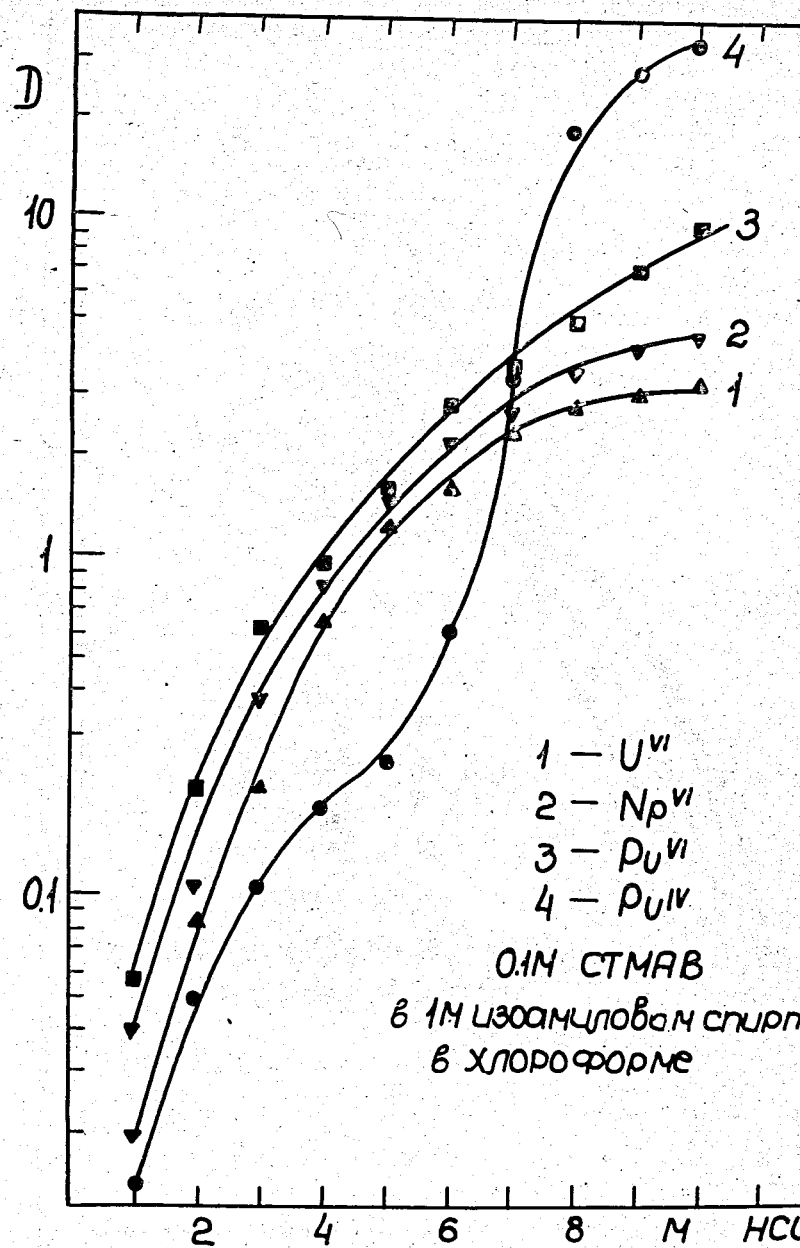


Рис. 3

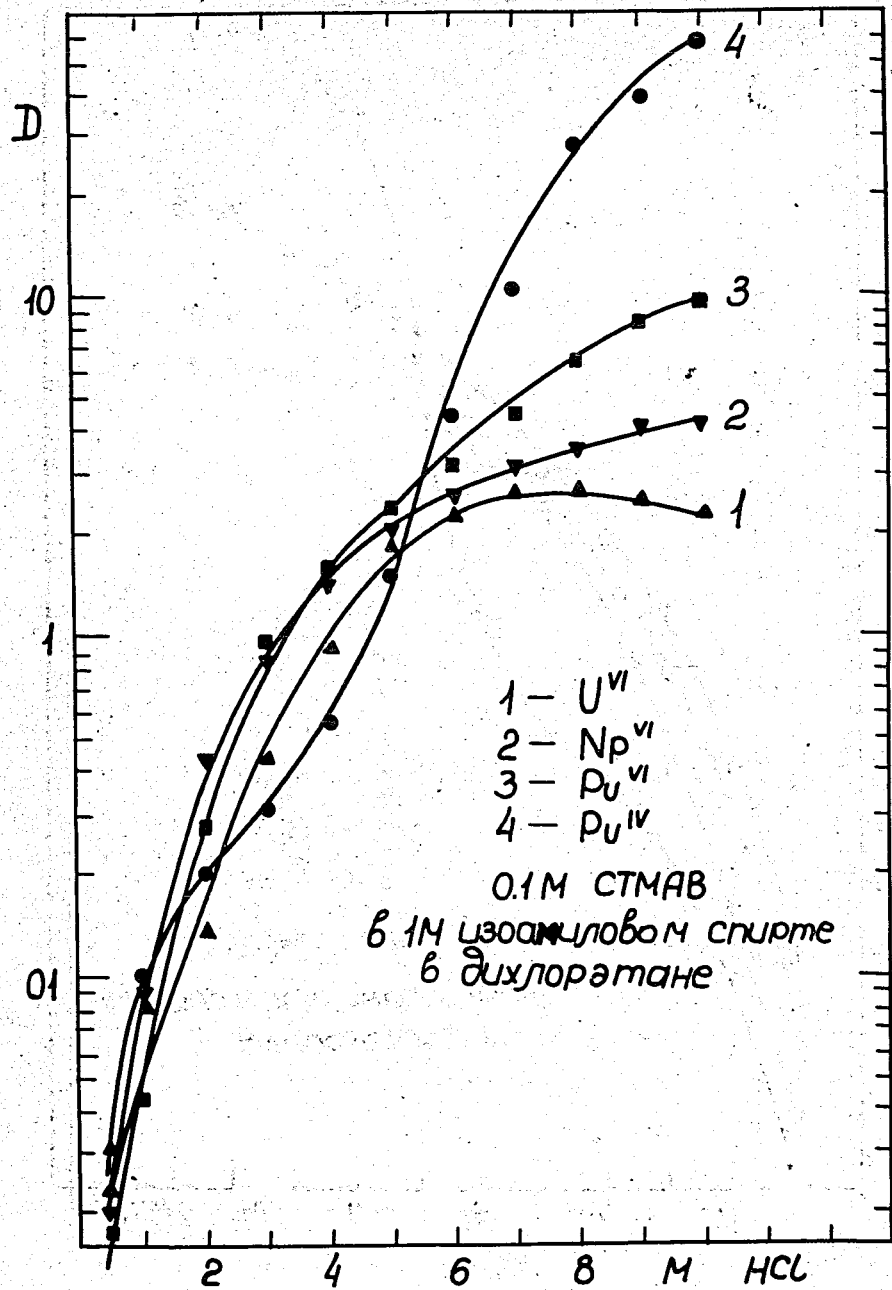


Рис. 4

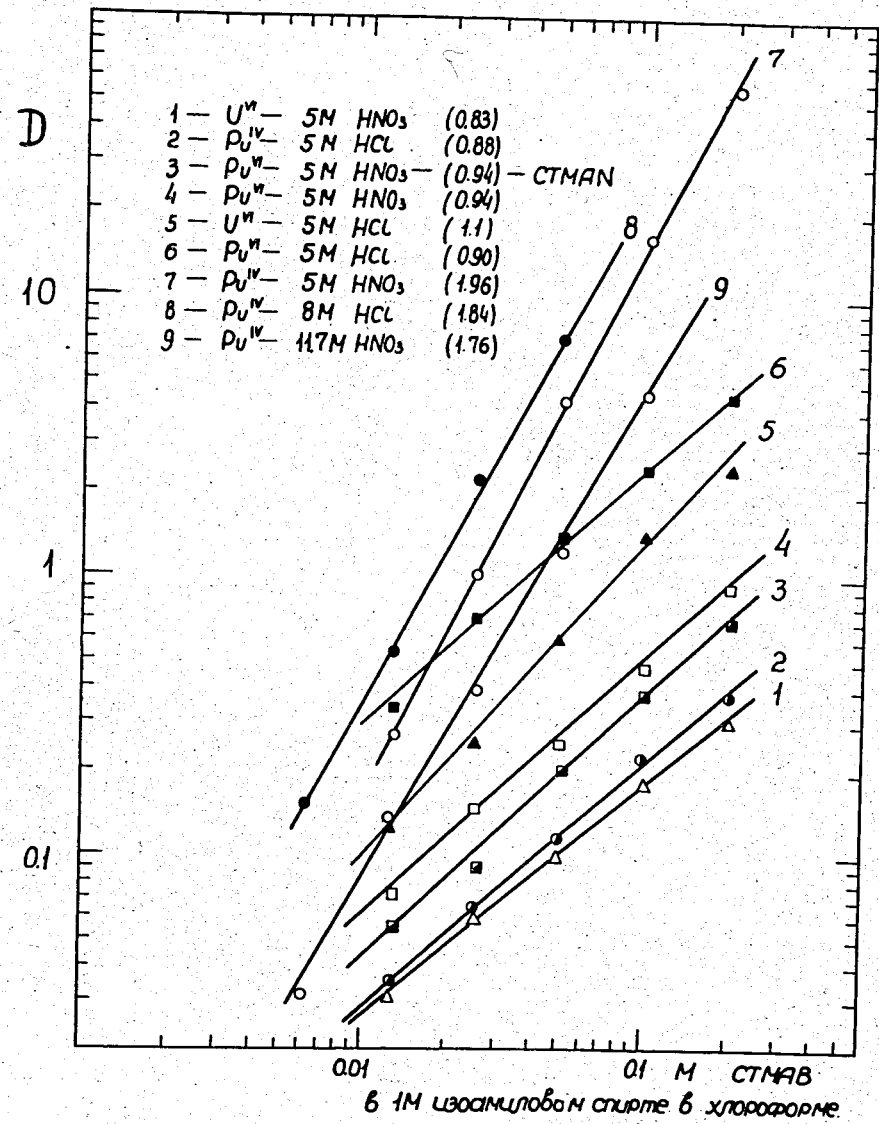


Рис. 5