

С 4136
С-776

Радиохимия, 1966,
т. 8, в. 5, с. 504-508

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-2000



И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
АМЕРИЦИЯ И ПРОМЕТИЯ
ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1965

P-2000

И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
АМЕРИЦИЯ И ПРОМЕТИЯ
ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

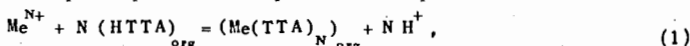
Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт
ядерных исследований
/ БИБЛИОТЕКА

3038/2 49-

Для изучения комплексообразования трансурановых элементов, особенно тяжелых, применение потенциометрического, спектрофотометрического и полярографического методов ограничено в виду малых количеств этих элементов. Для определения состава и констант устойчивости комплексов трансурановых элементов удобно использовать методы электрофореза, ионного обмена и экстракции. Метод ионного обмена по сравнению с методом экстракции обладает двумя недостатками. Во-первых, коэффициент распределения ионов трех- и четырехвалентных металлов между смолой и водной фазой довольно высокий и его трудно определить с необходимой точностью. Во-вторых, в случае образования нескольких заряженных комплексов расчет констант устойчивости значительно усложняется. В связи с этим для изучения комплексов америция и прометия в настоящей работе применялся метод экстракции. В качестве органического реагента, образующего экстрагируемые внутрикомплексные соединения, применялся раствор теноилтрифтороацетона (НТТА) в бензоле.

Экстракция металлов растворами НТТА происходит по реакции ^{1/}:



для которой равновесная константа (константа экстракции)

$$K = \frac{[\text{Me}(\text{ТТА})_N]_{\text{орг}} [\text{H}^+]^N}{[\text{Me}^{N+}] [\text{НТТА}]_{\text{орг}}^N}. \quad (2)$$

Если элемент присутствует в водной фазе в виде свободного иона Me^{N+} , константа экстракции

$$K = q_0 \frac{[\text{H}^+]^N}{[\text{НТТА}]_{\text{орг}}^N}, \quad (3)$$

где q_0 - коэффициент распределения металла.

Измеряя величину q_0 при разных рН и $[\text{НТТА}]_{\text{орг}}$, легко определить константу экстракции.

В присутствии комплексообразователя $\text{H}_v \text{B}$, образующего не экстрагируемые комплексы Me B_n , коэффициент распределения металла падает, и константы устойчивости β_n образующихся комплексов можно вычислить по уравнению ^{2,3/}

$$\frac{q_0}{q} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n [\text{B}^v]_n = \frac{K [\text{H}^+]^N}{[\text{НТТА}]_{\text{орг}}^N q} - 1, \quad (4)$$

где q - коэффициент распределения металла в присутствии комплексообразователя.

Из уравнения (4) следует, что для определения величины всех возникающих комплексов достаточно измерить коэффициент распределения металла q при разных pH и концентрациях аниона комплексообразователя V^v , которые можно вычислить из исходной концентрации комплексообразователя $N_V V$ и соответствующих констант диссоциации^{/3/}.

Экспериментальная часть

В пробирку с притертой пробкой вносились известное количество трехвалентного америция (^{241}Am ; $\approx 10^4$ имп/мин), прометия (^{147}Pm ; $\approx 10^5$ имп/мин) и комплексообразователь, после чего устанавливалось нужное pH с помощью водного раствора аммиака и соляной кислоты. Объем раствора путем добавления хлористого аммония соответствующей концентрации доводился до 2,00 мл с тем, чтобы ионная сила раствора была равна 0,1. К водной фазе прибавлялись 2,00 мл 0,5М раствора НТТА в бензоле и пробирки встряхивались в течение нескольких часов. В предварительных опытах было найдено, что экстракционное равновесие достигается менее чем за час. Только в присутствии этилендиаминтетрауксусной и 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислоты для достижения равновесия требуется несколько часов. После отделения фаз измерялось равновесное pH, pH -метром (Радиометр РНМ36, Копенгаген) и отбирались аликвотные части по 0,20 мл органической и водной фаз в чашечки из нержавеющей стали. После высушивания под инфракрасной лампой образцы прокаливались при температуре 350-400°. В некоторых случаях перед прокаливанием остаток органического реагента разрушался хлорной кислотой. Коэффициент распределения америция определялся по α -активности на установке В-2, прометия - торцевым счетчиком МСТ-17.

Все эксперименты проводились при температуре 20°C.

Совместная экстракция прометия и америция позволила определить не только константы устойчивости двух элементов из одной серии опытов, но и позволила найти с высокой точностью разность между константами устойчивости комплексов америция и прометия.

Результаты и обсуждения

В таблице 1 приведены данные по определению констант экстракции америция и прометия. Из полученных результатов следует, что константа америция ($\log K = -7,48 \pm 0,03$) выше константы прометия ($\log K = -7,82 \pm 0,03$). Эти данные соответствуют литературным^{/1/} $\log K$ для Am -7,46, для Pm -8,05.

Значения $(\frac{q}{q_0} - 1)$ для тартратных комплексов америция и прометия приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что все экспериментальные точки лежат на одной кривой, наклон которой изменяется от 1 (для низких значений $[V^v]$) до 2 (для высоких значений $[V^v]$). Это обстоятельство указывает на образование комплексов типа $Me Tart^+$ и $Me Tart_2^-$. Константа устойчивости, вычисленная методом Ледена^{/4/}, для $Am Tart$ равна $8 \cdot 10^3$ ($\log \beta_1 = 3,9$), для $Am Tart_2^-$ - $6 \cdot 10^5$ ($\log \beta_2 = 6,78$). Константы устойчивости для тартратных комплексов прометия имеют одинаковые значения ($\log \beta_1 = 3,9$; $\log \beta_2 = 6,8$). Маннинг^{/5/} приводит для этих комплексов прометия следующие значения: $\log \beta_1 = 3,99$, $\log \beta_2 = 6,48$. На рисунке 1 приведены также значения $(\frac{q}{q_0} - 1)$ для оксалатных комплексов америция и прометия. Константа устойчивости комплексов $Am Oxal_2^-$ и $Pm Oxal_2^-$, определенная методом Ледена, равна приблизительно $2 \cdot 10^8$ ($\log \beta_2 = 8,3$); константа устойчивости $Am Oxal_3^{3-}$ и $Pm Oxal_3^{3-}$ равна $6 \cdot 10^{11}$ ($\log \beta_3 = 11,8$). Лебедев с сотрудниками^{/6,7/} методом растворимости и ионного обмена нашли следующие значения термодинамических констант устойчивости оксалатных комплексов америция: $\log \beta_1 = 7,0 - 7,3$; $\log \beta_2 = 11,2 - 11,5$; $\log \beta_3 = 12,3$. Москвин с сотрудниками^{/8/} определил при $\mu = 1,0$ методом ионного обмена константу устойчивости $Am Oxal_2^-$ равной $9 \cdot 10^9$ ($\log \beta_2 = 9,96$). Наши данные для $\log \beta_3$ соответствуют результатам Лебедева; значение $\log \beta_2$, определенное Лебедевым и Москвиным, кажется слишком высоким, так как для оксалатного комплекса европия, устойчивость которого должна быть близка к устойчивости оксалатного комплекса америция, Керейчук и Парамовова^{/9/} приводят значения $\log \beta_2 = 8,6$ и $\log \beta_3 = 11,5$.

Данные по экстракции америция и прометия в присутствии нитрилтриуксусной кислоты (H_3X) приведены в таблице 2. Из результатов следует, что в области pH 3-5 в присутствии 0,005-0,020 М H_3X образуются комплексы $Am X_2^{3-}$ ($\log \beta_2 = 19,71 \pm 0,03$) и $Pm X_2^{3-}$ ($\log \beta_2 = 19,74 \pm 0,03$). При более низких значениях pH и $[H_3X]$ образуются нейтральные комплексы $Am X$ и $Pm X$ ($\log \beta_1 = 11$). В литературе пока нет данных по изучению комплексов америция и прометия с нитрилтриуксусной кислотой. Из сравнения с результатами Андерегга^{/10/} следует, что устойчивость комплекса $Pm X_2^{3-}$ выше устойчивости $Nd X_2^{3-}$ ($\log \beta_2 = 18,54$) и меньше устойчивости $Sm X_2^{3-}$ ($\log \beta_2 = 20,43$).

При изучении комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4Y) было найдено, что при pH 3,8-5,3 образуется комплекс $Am Y^-$ ($\log \beta_1 = 16,91 \pm 0,04$) и $Pm Y^-$ ($\log \beta_1 = 16,94 \pm 0,04$). Константа устойчивости аналогичного комплекса неодима $\log \beta_1 = 16,61$; самария $\log \beta_1 = 17,14$ ^{/11/}. При пересчете данных Шведова^{/12/} на ионную силу 0,1 $\log \beta_1$ для комплекса прометия равен приблизительно 16,6. Данные Фужера^{/13/} для $Am Y^-$ ($\mu = 0,1$; $\log \beta_1 = 18,16$) и Москвина^{/8/} ($\mu = 1,0$; $\log \beta_1 = 18,0$), по-видимому, завышены; по этим данным америций по устойчивости своих комплексов занимал бы место между тербием и диспрозием.

Устойчивость комплексов америция и прометия с 1,2-диаминциклогексантауксусной кислотой (H_4Z) выше устойчивости соответствующих комплексов с H_4Y ($\log \beta_1 = 18,21$ для AmZ^- и $\log \beta_1 = 18,17$ для PmZ^- , см. таблицу 4).

В таблице 5 приведено сравнение констант устойчивости комплексов америция и прометия, полученных нами, с литературными данными /5,10,11,14/. Из таблицы следует, что по устойчивости изученных комплексов америций ближе к прометию, чем к своему аналогу европию. Это обстоятельство можно объяснить тем, что ионный радиус америция (0,99) ближе к ионному радиусу прометия (0,979), чем европия (0,850).

В ы в о д ы

1. Определена константа экстракции америция ($\log K = -7,48$) и прометия ($\log K = -7,82$) с теноилтрифторацетоном. Растворитель - бензол.
2. Определен состав и константы устойчивости комплексов америция и прометия с винной кислотой ($\log \beta_1 = 3,9$; $\log \beta_2 = 6,8$ для Am и Pm), со шавелевой кислотой ($\log \beta_2 = 8,3$ $\log \beta_3 = 11,8$ для Am и Pm), с нитрилтриуксусной кислотой ($\log \beta_2 = 19,71$ для Am , $\log \beta_2 = 19,74$ для Pm), с этилендиаминтетрауксусной кислотой ($\log \beta_1 = 16,91$ для Am и $16,91$ для Pm) и 1,2-диаминциклогексантауксусной кислотой ($\log \beta_1 = 18,21$ для Am и $\log \beta_1 = 18,17$ для Pm).
3. Показано, что комплексы америция по устойчивости ближе к комплексам прометия, чем к комплексам европия.

Л и т е р а т у р а

1. A.M.Poskanzer, B.M.Foreman, J.Inorg. Nucl. Chem., 16, 323 (1961).
2. J.Stary. Collection Czech. Chem. Commun., 25, 2630 (1960).
3. J.Stary. Anal. Chem. Acta, 28, 132 (1963).
4. I.Leden. Dissertation, Lund 1943.
5. P.G.Manning. Canadian J.Chemistry, 41, 2557 (1963).
6. И.А.Лебедев, С.В.Пирожков, В.М.Разбитной, Г.Н.Яковлев. Радиохимия, 2, 351 (1961).
7. И.А.Лебедев, С.В.Пирожков, Г.Н.Яковлев. Радиохимия, 2, 549 (1960).
8. А.И.Москвин, Г.В.Халтурин, А.Д.Гельман. Радиохимия, 1, 141 (1959).
9. А.С.Керейчук, В.И.Парамонова. Радиохимия, 5, 464 (1963).
10. G.Anderegg. Helv. Chim. Acta, 43, 825 (1960).
11. J.Bjerrum, G.Schwarzenbach, L.G.Sillén. Stability constants, Part II, The Chemical Society, London 1957.

12. В.П.Шведов, А.В.Степанов. Радиохимия, 2, 261, (1960).

13. J.Fuger, J.Inorg. Nucl. Chem., 4, 332 (1958).

14. И.Стары. Препринт ОИЯИ, Р-2001, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 февраля 1965 г.

Т а б л и ц а 1

Определения константы экстракции америция и прометия

| pH | log q_0 | | log K | |
|------|-----------|-------|-------|-------|
| | Am | Pm | Am | Pm |
| 2,17 | -1,7 | | -7,31 | |
| 2,41 | -1,22 | | -7,55 | |
| 2,57 | -0,82 | -1,04 | -7,63 | -7,85 |
| 2,64 | -0,49 | -0,86 | -7,51 | -7,88 |
| 2,66 | -0,50 | -0,82 | -7,58 | -7,90 |
| 2,69 | -0,22 | -0,13 | -7,39 | -7,90 |
| 2,74 | -0,13 | -0,54 | -7,45 | -7,86 |
| 2,77 | 0,02 | -0,17 | -7,39 | -7,58 |
| 2,82 | 0,12 | -0,20 | -7,44 | -7,76 |
| 2,96 | 0,41 | 0,14 | -7,57 | -7,84 |

-7,48±0,03 -7,82±0,03

Таблица 2

Определение константы устойчивости комплексов америция и прометия с нитрилотриуксусной кислотой

| рН | [H ₃ X] . | log q | | log β ₂ | |
|------|----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| | | A _m | P _m | A _m | P _m |
| 2,86 | 0,020 | -1,9 | | 19,74 | |
| 2,97 | 0,010 | -1,5 | | 19,81 | |
| 3,02 | 0,005 | -1,8 | | 19,74 | |
| 3,03 | 0,010 | -1,26 | -1,63 | 19,64 | 19,64 |
| 3,29 | 0,010 | -1,15 | -1,42 | 19,64 | 19,57 |
| 3,62 | 0,010 | -1,00 | -1,39 | 19,77 | 19,81 |
| 3,63 | 0,020 | -1,50 | -1,98 | 19,67 | 19,81 |
| 4,21 | 0,005 | 0,16 | -0,14 | 19,73 | 19,71 |
| 4,34 | 0,010 | -0,23 | -0,65 | 19,67 | 19,75 |
| 5,11 | 0,014 | 0,41 | -0,38 | 19,69 | 19,87 |

19,71±0,03 19,74±0,03

Таблица 3

Определение константы устойчивости комплексов америция и прометия с этилендиаминтетрауксусной кислотой

| рН | [H ₄ Y] . | log q | | log β ₁ | |
|------|----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| | | A _m | P _m | A _m | P _m |
| 3,78 | 0,0010 | -2,0 | | 16,85 | |
| 4,54 | 0,0010 | -1,20 | | 16,81 | |
| 4,56 | 0,0020 | -1,20 | | 16,83 | |
| 4,66 | 0,0010 | -1,25 | | 16,98 | |
| 4,79 | 0,0010 | -1,20 | -1,44 | 17,05 | 16,96 |
| 4,85 | 0,0020 | -1,21 | -1,66 | 16,83 | 16,94 |
| 5,09 | 0,0010 | -1,0 | -1,36 | 16,79 | 16,81 |
| 5,10 | 0,0010 | -0,82 | -1,15 | 17,00 | 16,99 |
| 5,34 | 0,0010 | -0,50 | -0,80 | 16,94 | 16,90 |
| 5,59 | 0,0020 | -0,50 | -0,86 | 17,06 | 17,08 |

16,91±0,04 16,94±0,04

Таблица 4

Определение констант устойчивости комплексов америция и прометия с 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислотой

| рН | [H ₂ Z] . | log q | | log β ₁ | |
|------|----------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| | | A _m | P _m | A _m | P _m |
| 3,83 | 0,0010 | -1,70 | -2,2 | 18,11 | 18,27 |
| 4,09 | 0,0010 | -1,8 | -2,1 | 18,43 | 18,40 |
| 4,11 | 0,0020 | -1,9 | -2,2 | 18,26 | 18,22 |
| 4,21 | 0,0020 | -1,5 | -2,0 | 17,93 | 18,09 |
| 4,20 | 0,0010 | -1,43 | -1,56 | 18,15 | 17,94 |
| 4,32 | 0,0020 | -1,36 | -1,69 | 17,89 | 17,88 |
| 4,51 | 0,0010 | -1,31 | -1,54 | 18,30 | 18,17 |
| 5,22 | 0,0010 | -0,50 | -1,00 | 18,22 | 18,38 |
| 5,46 | 0,0020 | -0,67 | | 18,35 | |
| 5,51 | 0,0020 | -0,72 | | 18,44 | |

18,21±0,07 18,17±0,07

Константы экстракции и константы устойчивости комплексов редкоземельных элементов, америция и кюрия ($\mu = 0,1$; $T = 20^\circ\text{C}$).

| Металл | Радиус иона | $-\log K_{\text{Ce H}_6}$ | | $\text{H}_2 \text{Tat}$ | | $\text{H}_2 \text{Oxal}$ | | $\text{H}_3 \text{X}$ | | $\text{H}_4 \text{Y}$ | | $\text{H}_4 \text{Z}$ | |
|--------|----------------|---------------------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| | | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ | $\log \beta_1$ | $\log \beta_2$ |
| La | 1,061 | 10,51 | 6,05 | | | 10,47 | 17,84 | 10,47 | 17,84 | 15,5 | 17,84 | 16,26 | 17,84 |
| Ce | 1,034 | 9,43 | 6,32 | | | 10,70 | 18,68 | 10,70 | 18,68 | 15,98 | 18,68 | 16,76 | 18,68 |
| Pr | 1,013 | 8,48 | | | | 10,88 | 19,06 | 10,88 | 19,06 | 16,40 | 19,06 | 17,31 | 19,06 |
| Nd | 0,995 | 8,57 | | | | 11,11 | 19,54 | 11,11 | 19,54 | 16,61 | 19,54 | 17,68 | 19,54 |
| Pm | 0,979 | 7,82 | 6,8 | 8,3 | 11,8 | 11,8 | 19,74 | 11,8 | 19,74 | 16,94 | 19,74 | 18,17 | 19,74 |
| Sm | 0,964 | 7,68 | 6,79 | 8,8 | 12,1 | 12,1 | 20,43 | 11,33 | 20,43 | 17,14 | 20,43 | 18,38 | 20,43 |
| Eu | 0,950 | 7,18 | 6,06 | | | 11,43 | 20,42 | 11,43 | 20,42 | 17,34 | 20,42 | 18,51 | 20,42 |
| Gd | 0,938 | 7,58 | 3,90 | | | 11,61 | 20,78 | 11,43 | 20,78 | 17,37 | 20,78 | 18,77 | 20,78 |
| Tb | 0,923 | 7,51 | | | | | | | | 17,81 | | 19,50 | |
| Dy | 0,908 | 7,03 | 4,08 | | | 11,61 | 21,01 | 11,61 | 21,01 | 18,30 | 21,01 | 19,69 | 21,01 |
| Ho | 0,894 | 7,25 | | | | | | | | 18,74 | | 20,68 | |
| Er | 0,881 | 6,96 | 6,53 | | | | | | | 18,98 | | 20,96 | |
| Tm | 0,869 | 6,72 | | | | | | | | 19,32 | | 21,12 | |
| Yb | 0,858 | 6,77 | | | | | | | | 19,51 | | 21,51 | |
| Lu | 0,848 | 7,48 | 6,78 | 8,3 | 11,8 | 11,8 | 19,71 | 11,8 | 19,71 | 16,91 | 19,71 | 18,21 | 19,71 |
| Am | 0,99 | 7,30 | 6,84 | 8,8 | 12,1 | 12,1 | 20,13 | | | 17,10 | | 18,35 | |

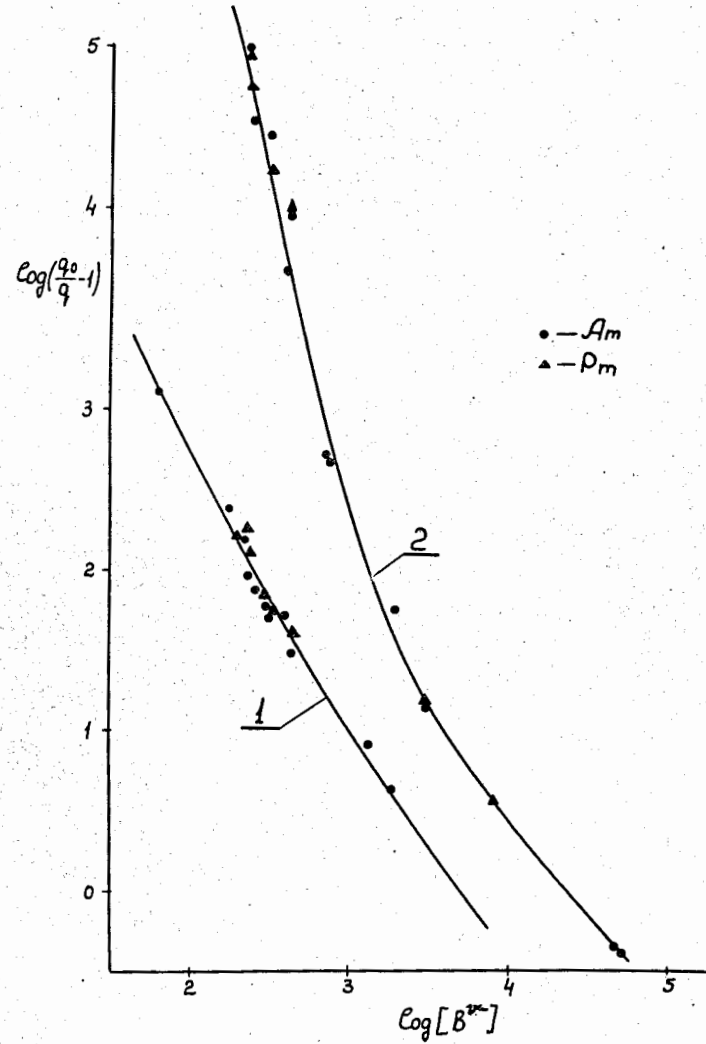


Рис. 1. Зависимость $\log\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)$ на $[B^v]$ для тартаратных (кривая 1) и для оксалатных комплексов (кривая 2) америция и прометия.