

с 440  
E-721

14/VIII-68  
Радиохимия, 1967, Т. 9, В. 2,  
с. 197-201

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-2224



В.А. Ермаков, И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
Am, Cm, Cf И Fm  
С МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1965

P-2224

В.А. Ермаков, И. Стары

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
Am, Cm, Cf И Fm  
С МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

Направлено в журнал "Радиохимия"

пр. 3450/2

Молочная кислота широко используется для разделения транслютоновых элементов. Однако до сих пор были определены состав и константы устойчивости лактатных комплексов только для Am и Cm<sup>1/1</sup> и не имелось никаких данных по комплексообразованию Cf и Fm. Так как эти данные имеют большое значение для выбора оптимальных условий для разделения транслютоновых элементов, то в настоящей работе изучалось комплексообразование Am, Cm, Cf и Fm. Опыты проводились двумя методами: методом экстракции и методом ионного обмена.

В качестве органического реагента для экстракции транслютоновых элементов применялся теноилтрифторацетон (ТТА) в бензоле. Состав и константы устойчивости лактатных комплексов транслютоновых элементов определялись по уравнению<sup>2,3/</sup>

$$\frac{q_0}{q} - 1 = \sum_n \beta_n [B^-]^n = \frac{K_{ex} [HTTA]_{org}^3}{[H^+]^{3 \cdot q}} - 1, \quad (1)$$

где  $q_0$  и  $q$  — коэффициенты распределения транслютоновых элементов в отсутствие и в присутствии комплексообразователя соответственно,

$\beta_n$  — константа устойчивости комплекса  $MB_n$ ,

$[B^-]$  — равновесная концентрация лактат-иона.

Значение константы экстракции определялось по уравнению:

$$K_{ex} = q \frac{[H^+]^3}{[HTTA]_{org}^3}. \quad (2)$$

Аналогичное уравнение применялось для вычисления констант устойчивости комплексов транслютоновых элементов методом ионного обмена<sup>4/</sup>:

$$\frac{\phi_0}{\phi} - 1 = \beta_3 [B^-]^3, \quad (3)$$

где  $\phi_0$  и  $\phi$  - коэффициенты распределения трансплутониевых элементов в отсутствие и в присутствии комплексобразователя. Значения  $\phi_0$  и  $\phi$  определялись по выражению:

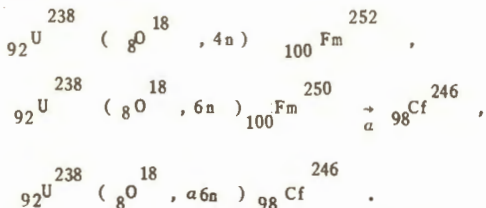
$$\phi = \frac{(A - A_{\text{а.г}}) \cdot V}{A_{\text{а.г}} m}, \quad (4)$$

где  $A$  - исходная активность трансплутониевых элементов,  $A_{\text{а.г}}$  - равновесная активность трансплутониевых элементов в водной фазе,  $V$  - объем водной фазы (мл),  $m$  - навеска смолы (г).

В предварительных опытах по совместной экстракции  $\text{Am}$  и  $\text{Pm}$ ,  $\text{Cm}$  и  $\text{Eu}$  были определены оптимальные условия для образования нейтральных комплексов типа  $\text{MB}_3$ . В этих условиях проводилась совместная экстракция  $\text{Am}$ ,  $\text{Cm}$ ,  $\text{Cf}$  и  $\text{Fm}$  и из  $\alpha$ -спектра органической и водной фаз определялись соответствующие коэффициенты распределения. Аналогично проводились эксперименты по ионному обмену. Такая постановка опыта позволяла не только определить состав и константы устойчивости четырех трансплутониевых элементов в одной серии экспериментов, но и определить с высокой точностью сравнительно небольшую разницу в устойчивости комплексов.

#### Экспериментальная часть

Для изучения комплексобразования америция, кюрия, калифорния и фермия использовались следующие изотопы:  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{246}\text{Cf}$  и  $^{252}\text{Fm}$ . Калифорний-246 и фермий-252 получались в реакциях:



Облучение урановых мишеней проводилось на внутреннем пучке циклотрона У-300 ОИЯИ суммарным током 100-150 мка час. Выделение и радиохимическая очистка Cf и Fm производилась по методике, описанной в работе /5/.

Активность америция и кюрия в каждом опыте составляла  $\approx 2 \cdot 10^4$  распадов/час, калифорния  $\approx 1500$  распадов/час и фермия  $\approx 300$  распадов/час.

Эксперименты по экстракции трансплутониевых элементов проводились следующим образом.



В кварцевую пробирку вносилось 0,10 мл смеси трансплутониевых элементов в 0,05 М НСl и определенное количество лактата аммония (рН = 3,6). Водная фаза доводилась до объема 1,00 мл раствором  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Ионная сила раствора составляла 0,5. К водной фазе прибавлялся 1,00 мл 0,52М теноилтрифторацетона в бензоле и проводилось встряхивание в течение нескольких часов для установления экстракционного равновесия. Трансплутониевые элементы количественно реэкстрагировались из органической фазы 1,00 мл 1 М НСl. Реэкстракт выпаривался на родиевой подложке и после прокалывания измерялся в ионизационной камере (активность  $A_{\text{org}}$ ).

Водная фаза после измерения равновесного рН на рН-метре типа рНМ 4б выпаривалась досуха, растворялась в 1М НСl и наносилась на колонку со смолой Dowex - 50 x 12. Колонка промывалась 1М НСl для удаления молочной кислоты и перхлората аммония. Затем трансплутониевые элементы вымывались несколькими каплями 6М НСl на родиевую подложку для измерения активности  $A_{\text{aq}}$ . Коэффициент распределения  $q$  определялся из отношения  $\frac{A_{\text{org}}}{A_{\text{aq}}}$ .

Аналогично проводились эксперименты по определению  $q_0$  для вычисления константы экстракции  $K_{\text{ex}}$ .

Изучение комплексообразования трансплутониевых элементов методом ионного обмена проводилось следующим образом: в тefлоновую пробирку вносилась навеска сухой смолы Dowex -50x8 (200 меш) в  $\text{NH}_4^+$ -форме. Смола насыщалась определенным количеством воды, затем добавлялся раствор трансплутониевых элементов, лактат аммония (рН = 5,6) и перхлорат аммония для поддержания постоянной ионной силы ( $\mu = 0,5$ ). Объем водной фазы (рН ~5,6) составлял 1,0 мл (для определения  $\phi_0$  - 5 мл, рН ~5,6). После 5-6 часового встряхивания (в присутствии комплексообразователя) пробирка центрифугировалась и отбиралась алиquotная часть водной фазы, которая обрабатывалась описанным способом для измерения активности. На рисунке представлен один из спектров.

Все эксперименты проводились при температуре 20°C.

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены значения  $q_0$  для Am, Cm, Cf и Fm при разных рН, на основании этих значений по уравнению (2) вычислялись соответствующие константы экстракции. Из полученных данных следует, что экстрагируемость трансплутониевых элементов растет в ряду  $\text{Am} < \text{Cm} < \text{Cf} < \text{Fm}$ . В качестве растворителя применялся бензол. Константы экстракций трансплутониевых элементов при использовании толуола немного меньше <sup>16,7/</sup>. Коэффициенты распределения трансплутониевых элементов в присутствии молочной кислоты приведены в таблице 2. Равновесная концентрация

актона молочной кислоты  $[B^-]$  рассчитывалась из общей концентрации молочной кислоты и ее константы диссоциации, определенной потенциометрически ( $pK_{HA} = 3,55$ ). Из этих данных следует, что при концентрации лактат - иона  $0,1 - 0,05$  М/л образуется нейтральный комплекс  $MV_3$  с константами устойчивости  $\log \beta_3 = 5,71$  для Am,  $5,76$  для Cm,  $6,09$  для Cf и  $6,36$  для Fm.

Значения  $\phi$ , определенные методом ионного обмена, приведены в таблице 3. Из них по уравнению (3) определялись константы устойчивости  $\beta_3$ . Для расчетов  $\beta_3$  применялось значение  $\phi_0$ , равное  $1,05 \cdot 10^4$  (среднее значение для Am и Cm из 9 опытов). Полученные константы устойчивости ( $\log \beta_3 = 5,78$  для Cm,  $6,08$  для Cf и  $6,27$  для Fm) удовлетворительно согласуются с данными, полученными экстракционным методом.

Оценка констант устойчивости лактатных комплексов трансплутониевых элементов, сделанных по гадолиниевым числам ( $\log \beta_3 = 5,8$  для Am,  $\log \beta_3 = 5,7$  для Cm,  $\log \beta_3 = 6,1$  для Cf и  $\log \beta_3 = 6,36$  для Fm), тоже согласуется с нашими данными.

Лебедев и Яковлев<sup>/1/</sup> получили следующие константы устойчивости катионных комплексов америция и кюрия при  $\mu = 0,5$ :  $\log \beta_1 = 2,77$  и  $2,79$  и  $\log \beta_2 = 4,64$  и  $4,54$  соответственно.

Константа устойчивости лактатного комплекса европия, определенная в опытах по совместной экстракции  $^{152}Eu$  и  $^{241}Am$ ,  $\log \beta_3 = 5,84 \pm 0,03$ . Значение  $\log \beta_3$ , определенное потенциометрическим методом, равно  $5,88$  ( $\mu = 2,0$ )<sup>/8/</sup> и  $5,83$  ( $\mu = 0,2$ )<sup>/10/</sup>. Константа устойчивости нейтрального комплекса прометия  $\log \beta_3 = 5,70 \pm 0,04$ .

### В ы в о д ы

1. Определены константы экстракции Am ( $\log K_{ex} = -7,97$ ), Cm ( $\log K_{ex} = -7,84$ ), Cf ( $\log K_{ex} = -7,11$ ) и Fm ( $\log K_{ex} = -6,80$ ) с теноилтрифторацетоном. Растворитель - бензол.

2. Изучен состав и определены константы устойчивости лактатных комплексов Am ( $\log \beta_3 = 5,71$ ), Cm ( $\log \beta_3 = 5,76$ ), Cf ( $\log \beta_3 = 6,09$ ) и Fm ( $\log \beta_3 = 6,36$ ) экстракционным методом.

3. Определены константы устойчивости лактатных комплексов Cm ( $\log \beta_3 = 5,78$ ), Cf ( $\log \beta_3 = 6,08$ ) и Fm ( $\log \beta_3 = 6,27$ ) методом ионного обмена.

В заключение мы выражаем глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н. Флерову за предоставленную возможность выполнения данной работы, В.А. Шеголе-

ву, Е.Д. Донцу, М.Р. Шалаевскому за любезное предоставление спектрометрической аппаратуры, М. Виттеритцевой за помощь при проведении экспериментов и А.Н. Филиппову за успешное проведение облучений.

### Л и т е р а т у р а

1. И.А. Лебедев, Г.Н. Яковлев. Раднохимия, 3, 455 (1961).
2. I. Stary. Collection Czech. Chem. Commun., 5, 2630 (1961).
3. I. Stary. The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon Press, Oxford, 1964 .
4. J. Schubert. J. Phys. Coll. Chem., 52, 2, 340 (1948).
5. И. Брандштетт, В.В. Волков, В.А. Ермаков, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Я. Малы, Су Хун-гуй. Раднохимия, 5, 6, 706 (1963).
6. L.V. Magnusson, M.L. Anderson. J. Am. Chem. Soc., 76, 6207 (1954).
7. Б.А. Гвоздев, Ю.Т. Чубурков. Препринт ОИЯИ, Дубна, 1759, 1964.
8. G.R. Choppin, B.G. Harvey, S.G. Thompson. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 66 (1956).
9. G.R. Choppin and J.A. Choppin. J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 97 (1961).
10. H. Deelstra, E. Verbeek. Anal. Chem. Acta, 31, 251 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел  
19 июня 1965 г.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты распределения  $q_0$  и константы экстракции  $K_{ex}$  трансплутониевых элементов с теноилтрифторацетоном (растворитель бензол,  $\mu = 0,5$ ,  $20^\circ\text{C}$ )

рН	log $q_0$				log $K_{ex}$			
	Am	Cm	Cf	Fm	Am	Cm	Cf	Fm
2,47	-1,46	-1,32	-0,66	-0,36	-7,97	-7,83	-7,17	-6,87
2,67	-0,90	-0,72	0,09	0,27	-8,01	-7,83	-7,02	-6,84
2,69	-0,79	-0,73	0,05	0,50	-7,96	-7,90	-7,12	-6,67
2,72	-0,69	-0,56	0,05	0,37	-7,95	-7,82	-7,21	-6,89
2,99	0,12	0,24	1,05	1,36	-7,95	-7,83	-7,02	-6,71
	Среднее значение				-7,97	-7,84	-7,11	-6,80
					$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,07$	$\pm 0,08$



Таблица 2

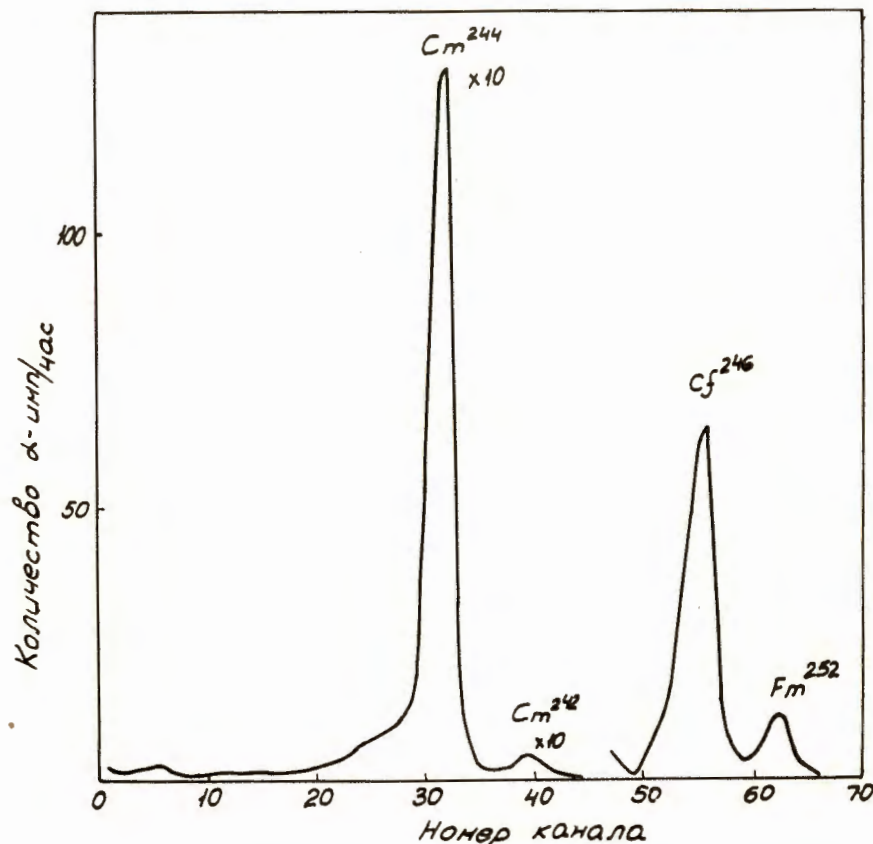
Коэффициенты распределения  $q$  и константы устойчивости  $\beta_3$  комплексов транс-плутониевых элементов с молочной кислотой ( $pH = 3,55$ ).

$\log [B^-]$	$\log q$				$\log \beta_3$			
	Am	Cm	Cf	Fm	Am	Cm	Cf	Fm
-1,30	-0,03	0,12	0,40	0,46	5,71	5,69	6,14	6,39
-1,20	-0,31	-0,19	0,07	0,15	5,69	5,70	6,17	6,40
-1,20		-0,30	0,02	0,14		5,81	6,22	6,41
-1,12	-0,65	-0,42	-0,10	-0,03	5,79	5,69	6,10	6,34
-1,12	-0,60	-0,52	-0,13	0,05	5,74	5,79	6,13	6,26
-1,06	-0,69	-0,70	-0,15	-0,20	5,65	5,79	5,97	6,33
-1,06	-0,77	-0,72	-0,17	-0,14	5,73	5,81	5,99	6,27
-1,00	-0,87	-0,90	-0,38	-0,47	5,65	5,81	6,02	6,42
					5,71	5,76	6,09	6,36
					$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,07$	$\pm 0,06$

Таблица 3

Коэффициенты распределения  $\phi$  и константы устойчивости  $\beta_3$  лактатных комплексов транс-плутониевых элементов ( $pH = 5,8$ )

Навеска смолы, г	$[B^-]$	$\phi$			$\log \beta_3$			
		Cm	Cf	Fm	Cm	Cf	Fm	
0,2	0,1	15,5	-	4,95	5,83	-	6,32	
0,2	0,1	19,4	12	7,1	5,73	5,94	6,17	
0,0495	0,1	23	14	5,1	5,66	5,88	6,31	
0,2	0,15	5,9	2,5	2,12	5,72	6,09	6,17	
0,2	0,15	-	2,8	-	-	6,04	-	
0,2	0,15	-	2	1,95	-	6,19	6,21	
0,2	0,2	2,35	0,74	0,475	5,72	6,22	6,42	
0,2	0,2	1,12	0,9	-	6,04	6,2	-	
Среднее:					5,78 $\pm$ 0,1	6,08 $\pm$ 0,1	6,27 $\pm$ 0,09	



$\alpha$  - спектр равновесной водной фазы, содержащей Cm, Cf и Fm.  
Концентрация аниона молочной кислоты  $[B^-] = 0,15$  г - ион/л.  
Ионная сила раствора  $\mu = 0,5$ .