

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

704

P12-88-166

Б.Горски, Ли Ден Док

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА**

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

1988

1. Введение

Комплексоны широко применяются для селективного выделения, для анализа и разделения редкоземельных (РЗЭ) и транслутониевых (ТЛЭ) элементов. Повышенная стабильность хелатных комплексов в первую очередь вызывается положительным изменением энтропии в реакции комплексообразования. Кроме того, стабильность комплексов зависит от атомных параметров ионов металлов, таких, как радиус, энтальпия и энтропия гидратации и ионизационный потенциал. Так, например, в рядах лантанидов стабильность хелатных комплексов растет с порядковым номером элемента с некоторым переломом у Gd ^{1/}.

На основе точных определений констант устойчивости комплексов возможны надежные выводы об атомных параметрах элементов, что особенно важно для мало изученных металлов, таких, как тяжелые актиниды, а также Рm. Кроме того, комплексоны широко используются для разделения РЗЭ и ТЛЭ, поэтому исследование комплексообразования имеет, наряду с научным, также практическое значение.

Следует отметить, что до сих пор в литературе имеются большие расхождения по величинам констант устойчивости хелатных комплексов РЗЭ и ТЛЭ, а для Рm и тяжелых ТЛЭ эти данные почти совсем отсутствуют.

В настоящей работе методом ионного обмена было изучено комплексообразование Рm, Eu, Tb, Tm, Yb, Am и Cf I, 2-диаминациклогексантетрауксусной (ДЦТА) и с диэтилтриаминапентауксусной (ДТПА) кислотами.

2. Экспериментальная часть

Определение коэффициентов распределения ионов между катионитом и раствором мы проводили в статических условиях.

Раствор объемом 5 мл встряхивали с навеской смолы вофатит KPS (8% DVB, 20-60 мкм) массой 5 мг при 20°C в течение 60 мин. KPS предварительно переводили в натриевую форму. Для этого после последовательной промывки растворами 1M NH_4SCN , 6M HCl, H_2O смолу обрабатывали раствором 0,1 M $NaClO_4$ и водой, а затем высушивали на воздухе. В качестве радиоактивных индикаторов применяли ^{147}Pm , ^{152}Eu , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{168}Yb , ^{241}Am , ^{249}Cf . Радиохимическую чистоту метчиков проверяли γ -спектрметрически, ^{147}Pm мерили на β -детекторе. Изучение распределения РЗЭ и ТЛЭ между смолой и раствором проводили при определенном pH раствора, изменяя исходную концентрацию комплексона при ионной силе $\mu = 0,1$ ($NaClO_4$). Растворы комплексообразователей

приготавливали из 1,2-диаминциклогексантауксусной и диэтилтриаминпентауксусной кислот марок ч.д.п. растворением их в NaOH из расчета образования соединений Na_2H_2 ДЦТА и Na_2H_3 ДТПА. Ионную силу устанавливали с учетом равновесных концентраций всех форм лиганда и pH раствора [2]. После встряхивания и установления равновесия смесь катионита и раствора центрифугировали и в растворе определяли концентрацию металла (по радиоактивности А), а также повторно контролировали pH раствора.

3. Результаты

3.1. Расчет констант устойчивости

Теория и практика исследования комплексообразования методом ионного обмена описаны в литературе довольно подробно [3,4]. Основной параметр ионного обмена – коэффициент распределения ионов металлов с катионитами определяется выражением

$$K_d = \frac{C_M}{C_{Mq+}} \cdot \frac{v}{m} \quad (I)$$

C_M – концентрация металла в смоле (ммоль)

C_{Mq+} – концентрация металла в растворе (ммоль)

v – объем раствора (мл)

m – вес катионита (г)

В зависимости от лиганда и от заряда иона металла в растворе могут образоваться нейтральные, положительно и отрицательно заряженные комплексы. Для количественного анализа таких систем разработаны несколько математических методов. В случае образования в растворе одного отрицательно заряженного или нейтрального комплекса удобно применять для расчета констант устойчивости метод, предложенный Щубертом [5]. Трехвалентные лантаниды и актиниды образуют в растворах с ДЦТА и ДТПА, как хорошо известно, и, как нами раньше было показано [2], одну отрицательно заряженную комплексную форму. Таким образом можно исходить из следующих соображений: если ион металла находится в микроконцентрациях и раствор имеет постоянную ионную силу, то справедливо уравнение (I), и для коэффициентов распределения иона металла между раствором и катионитом в отсутствие лиганда имеем

$$K_{do} = \frac{[M]}{[M]} \cdot \frac{v}{m}, \quad (2)$$

а в присутствии лиганда

$$K_d = \frac{[M]}{[M] + [ML_n]} \cdot \frac{v}{m} \quad (3)$$

Преобразование этих уравнений приводит к

$$\frac{[ML_n]}{[M]} = \frac{K_{do}}{K_d} - 1. \quad (4)$$

Подставим (4) в выражение для константы устойчивости комплекса (β_n), получаем

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{K_{do}/K_d - 1}{[L]^n} \quad (5)$$

$[M]$ – концентрация ионов металла в смоле

$[M]$ – концентрация ионов металла в растворе

$[ML_n]$ – концентрация комплекса в растворе

$[L]$ – равновесная концентрация лиганда

K_d определяется экспериментально в зависимости от концентрации лиганда, K_{do} также можно определить экспериментально или экстраполирующей функцией $\frac{1}{K_d} = f([L])$ к $[L] = 0$, n – наклон прямой, $[L]$ рассчитывают из данной общей концентрации комплексообразователя, его констант диссоциации и pH раствора.

3.2. Выбор условий проведения опытов

Для правильного выбора условий опытов предварительно исследовали кинетику и изотерму сорбции. На примере Tb^{3+} определяли время достижения равновесия в реакции со смолой при pH=2,5 и $\mu=0,1$ ($NaClO_4$). Равновесие практически достигается за $t = 20$ минут встряхивания.

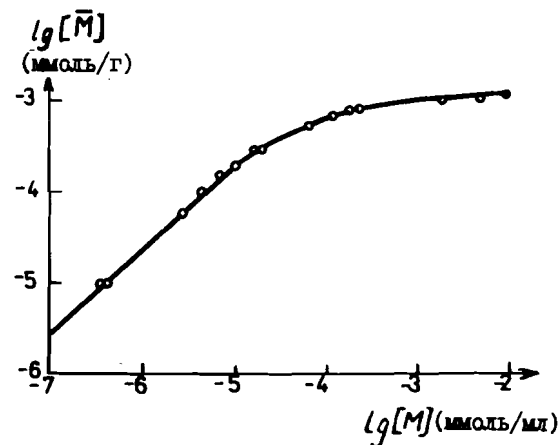


Рис. 1. Изотерма сорбции Tb (pH=2,5; $\mu = 0,1$)

Хотя условия расчета констант устойчивости требуют проведения опытов при концентрации металла, $C_M \ll C_L$ (C_L – общая концентрация лиганда), необходимо все же определить изотерму сорбции металла, особенно из-за того, что в опытах применяли довольно маленькие количества смолы. Из рис.1 видно, что в условиях опыта коэффициенты распределения остаются постоянными до концентрации металла, равной 10^{-4} моль/л.

3.3. Определение констант устойчивости Eu , Tm , Am с ДТПА

Изучалось распределение индикаторных количеств Eu , Tm , Am с катионитом из растворов с $pH \approx 2$ в области концентрации ДТПА от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Коэффициенты распределения сильно зависят от равновесной концентрации лиганда $[L^{5-}]$. На рис. 2 показана зависимость обратной величины коэффициента распределения $\frac{1}{K_d}$ от $[L^{5-}]$. Как видно, эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой, экстраполяция которой к $[L^{5-}] = 0$ дает значение для $\frac{1}{K_d} = 0,416 \cdot 10^{-4}$. Прямая проводилась методом наименьших квадратов. Далее, используя уравнение (5), рассчитывали константу устойчивости β , ее величина с учетом ошибки определения $[L^{5-}]$ и K_d равняется $lg \beta_{Eu} = 22,65 \pm 0,04$. Расчет всех значений проводили на ЭВМ ЕС-1060 с использованием программы FUMILI. На рис. 3 показаны соответствующие зависимости $lg(\frac{K_{de}}{K_d} - 1) = f(lg[L^{5-}])$ для комплексов Tm , Eu , Am . Наклон кривых, который для всех элементов равен 1, подчеркивает образование при данных условиях одного комплекса вида $[MeL]^{2-}$. В таблице I приведены величины констант устойчивости. Как видно, наблюдается удовлетворительное совпадение между данными, полученными различными методами.

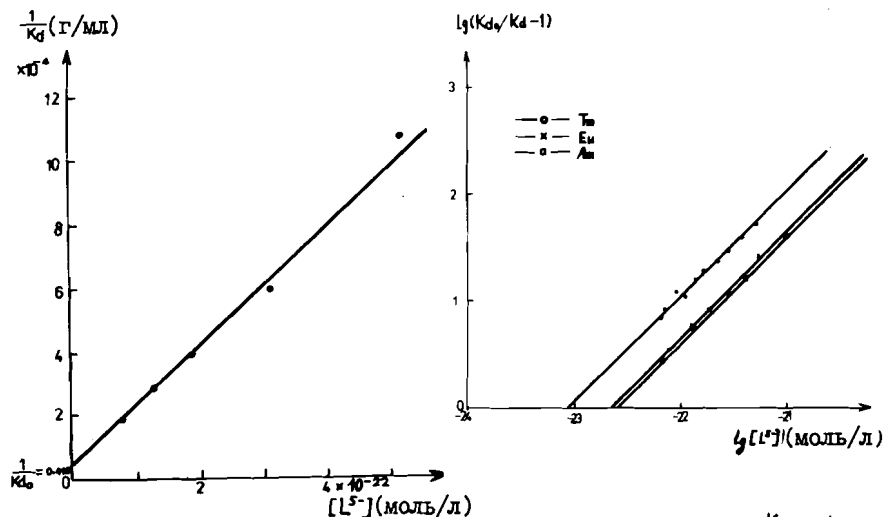


Рис. 2. Зависимость $\frac{1}{K_d}$ Eu от равновесной концентрации ДТПА $[L^{5-}]$

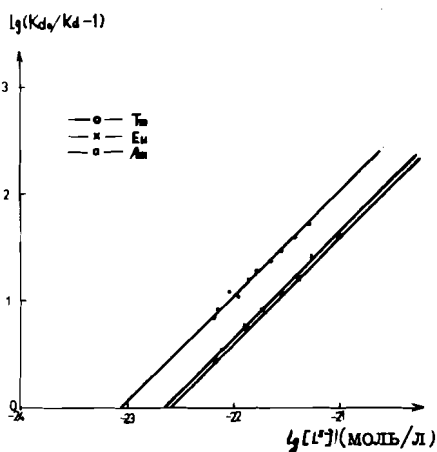


Рис. 3. Зависимость $lg(\frac{K_{de}}{K_d} - 1)$ от $lg[L^{5-}]$ в системах Eu , Tm , Am с ДТПА

Таблица I

Значение констант устойчивости для комплексов Eu , Tm , Am с ДТПА

Ион	Метод	Температура (°C)	μ (г-экв/л)	$lg \beta$	Литература
Eu^{3+}	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	22,39	/6/
	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	22,91	/7/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$22,65 \pm 0,04$	наши данные
Tm^{3+}	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	22,72	/6/
	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	22,97	/7/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$23,04 \pm 0,04$	наши данные
Am^{3+}	ионный обмен	25	0,1(NH_4ClO_4)	22,92	/10/
	электромиграция	25	0,1	22,74	/9/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$22,62 \pm 0,04$	наши данные

3.4. Определение констант устойчивости Pm , Tb , Tm , Yb , Am и Cf с ДТПА

Аналогично изучению комплексов с ДТПА исследовалось распределение Pm^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Am^{3+} и Cf^{3+} с катионитом в системе с 1,2-диаминдихлоргексантетраацетатом при $pH \approx 2,5$. Зависимости экспериментальных данных $lg(\frac{K_{de}}{K_d} - 1)$ от $lg[L^{4-}]$ приведены на рис. 4. Сплошные линии являются расчетными средними значениями. Соответствующие константы устойчивости, а также данные, полученные другими методами, сопоставлены в табл. 2; как видно, имеется хорошее согласие между данными различных методов определения. В заключение приводится зависимость констант устойчивости РЗЭ с ДТПА, с этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА) и нитрилотриацетатом (НТА) от ионных радиусов /13,14/ (рис. 5).

При этом использовались средние значения констант устойчивости РЗЭ /8,9,12/, а для прометия наши данные, установленные ионообменным и электромиграционным методами (табл.3). Из полученных результатов можно оценить ионный радиус Pm^{3+} равный $0,982 \text{ \AA} \geq r \geq 0,972 \text{ (A}^\circ)$.

В литературе приведены значения для $r(Pm^{3+})$ в пределах $0,968 \text{ \AA}$ до $0,979 \text{ \AA}$ /13-15/. При этом эти величины получены экстраполяцией средних значений радиусов РЗЭ. Полученная здесь величина радиуса Pm^{3+} как видно, хорошо согласуется с этими данными, что свидетельствует о применимости использованного нами метода.

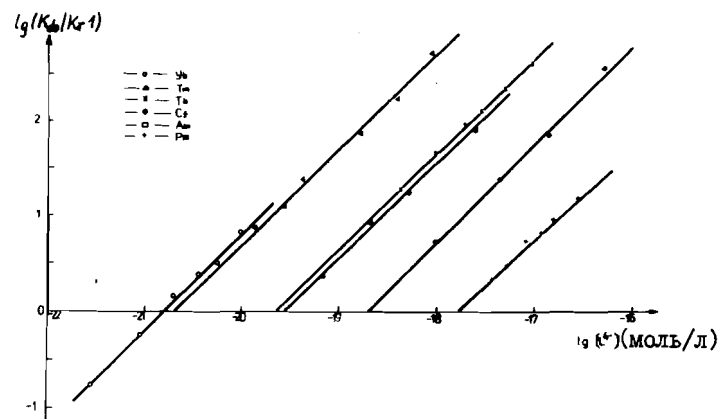


Рис. 4. Зависимость $\lg\left(\frac{K_{d0}}{K_d} - 1\right)$ от $\lg[L^{4-}]$ в системах Rm , Tb , Tm , Yb , Am , Cf с ДЦТА

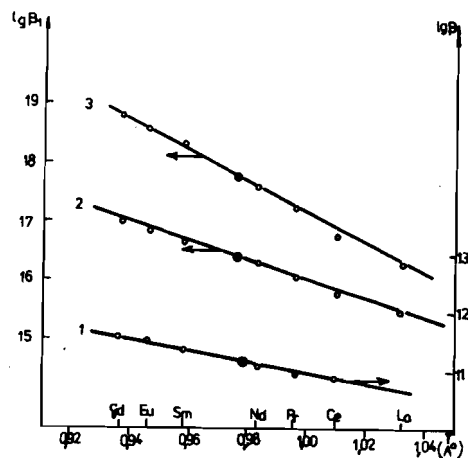


Рис. 5. Зависимости констант устойчивости комплексов РЗЭ с ДЦТА (3), ЭДТА (2) и НТА (1) от ионных радиусов

Таблица 2
Значения констант устойчивости для комплексов Rm , Tb , Tm , Yb , Am , Cf с ДЦТА

Ион	Метод	Температура (°C)	μ (г-экв./л)	$\lg \beta$	Литература
Rm^{3+}	электромиграция	20	0,1($NaClO_4$)	17,80	/2/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$17,80 \pm 0,08$	наши данные
Tb^{3+}	полярография	20	0,1(KNO_3)	19,50	/8/
	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	19,30	/9/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$19,65 \pm 0,04$	наши данные
Tm^{3+}	полярография	20	0,1(KNO_3)	20,96	/8/
	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	20,46	/9/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$20,69 \pm 0,04$	наши данные
Yb^{3+}	полярография	20	0,1(KNO_3)	21,12	/8/
	потенциометрия	25	0,1(KNO_3)	20,80	/9/
	ионный обмен	20	0,1($NaClO_4$)	$20,81 \pm 0,04$	наши данные
Am^{3+}	электромиграция	25	0,1(KNO_3)	18,49	/10/
	"	20	0,1($NaClO_4$)	18,30	/2/
	ионный обмен	25	0,1(NH_4ClO_4)	18,79	/11/
	"	20	0,1($NaClO_4$)	$18,70 \pm 0,04$	наши данные
Cf^{3+}	электромиграция	20	0,1($NaClO_4$)	19,60	/2/
	ионный обмен	25	0,1(NH_4ClO_4)	19,42	/11/
	"	20	0,1($NaClO_4$)	$19,56 \pm 0,04$	наши данные

Таблица 3
Константы устойчивости Rm^{3+} с ДЦТА, ЭДТА и НТА

Лиганд	μ (г-экв./л)	$\lg \beta_1$	Метод
ДЦТА	0,035	$18,9 \pm 0,2$	электромиграция
	0,1	$17,8 \pm 0,1$	ионный обмен
ЭДТА	0,005	$18,6 \pm 0,2$	электромиграция
	0,1	$16,4 \pm 0,1$	ионный обмен
НТА	0,1	$11,1 \pm 0,1$	ионный обмен

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту ЧСАН И. Зваре за постоянную поддержку работы, а также Чве Сон Хеку за помощь при составлении математической программы.

Литература

1. В.Г.Вохмин, Г.В.Ионсва. Журнал неорг.хим. 32, II (1987) 2667.
2. Б.Горски, Зен Зин Пхар. Препринт ОИЯИ P12-87-146, Дубна, 1987.
3. Г.Л.Шлэфер "Комплексообразование в растворах" Изд. Химия, Москва, 1964.
4. F.J.C.Rossotti, H.S.Rossotti, "The Determination of Stability Constants", New York, 1961.
5. J.Schubert, J.Phys.Coll.Chem. 5, 413 (1954).
6. T.Moeller, L.C.Thompson, J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 499 (1962).
7. R.Harder, J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 197 (1959).
8. G.Schwarzenbach, R.Gut and G.Anderegg, Helv.Chim.Acta, 37, 937 (1954).
9. T.Moeller and T.M.Hseu, J.Inorg.Nucl.Chem., 24 1635 (1962).
10. А.В.Степанов, Е.К.Корчемная, "Электромиграционный метод в неорганическом анализе", Москва, Изд. Химия, 1979.
11. R.D.Baybarz, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 1035,1056(1966) 27,1831(1965)
12. L.G.Sillen, A.E.Martell, "Stability Constants of Metal-Ion-Complexes", London.
13. S.Goldman, L.R.Morss, Can.J.Chem.,53,18 (1975) 2695.
14. F.David, J.Less-Common Metals, 121 (1986) 27.
15. R.Lundquist, E.K.Hulet, P.A.Baisden, Acta Chem. Scand. A35 (1981) 653-661.

Рукопись поступила в издательский отдел
II марта 1988 года.

Горски Б., Ли Ден Док

P12-88-166

Исследование комплексообразования
редкоземельных и трансплутониевых элементов
методом ионного обмена

Исследовалось комплексообразование ионов Pm, Eu, Tb, Tm, Yb, Am, Cf с хелатообразующими комплексообразователями 1,2-диаминциклогексантауксусной и диэтиленetriаминпентауксусной кислотами. Определены константы устойчивости этих комплексов. Из полученных данных для Pm³⁺ оценен ионный радиус.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Gorski B., Li Den Doc

P12-88-166

Investigation of Complex Formation
of Rare-Earth and Transplutonium Elements
by Ion Exchange

The complex formation of Pm, Eu, Tb, Tm, Yb, Am and Cf in solutions of chelating agents - 1,2-Diaminocyclohexanetetraacetic acid and Diethylenetriaminopentaacetic acid - has been investigated. The stability constants of the complexes have been determined. From the results obtained the Pm³⁺ ionic radius has been estimated.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988