

Б. Ф. МЯСОЕДОВ, Т. Я. МЕДВЕДЬ, А. А. НЕМОДРУК, Н. П. НЕСТЕРОВА,
О. Э. КОЙРО, академик М. И. КАБАЧНИК

**ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ
ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Бифункциональные нейтральные фосфоорганические соединения интенсивно исследуются в качестве реагентов для экстракции актинидных и некоторых редких элементов (¹⁻⁷). В ряде случаев они оказались значительно эффективнее соответствующих монофункциональных реагентов. В работе (⁷) было найдено, что диоксид цис-тетрафенилвинилендифосфина экстрагирует уран(VI) из азотнокислых растворов с высоким коэффициентом распределения. В связи с этим представляет большой интерес изучение экстракции других актинидных элементов с различными степенями окисления диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина(I) в сравнении с диоксидами транс-тетрафенилвинилендифосфина(II), тетрафенилацетилендифосфина(III) и тетрафенилэтилендифосфина(IV).

Нами исследована экстракция урана(VI), протактиния(V), плутония(IV) и америция(III).

Описанными методами (⁸⁻¹⁰) были синтезированы диоксиды третичных алкилендифосфинов (табл. 1).

В работе использованы 0,025 M растворы диоксидов в хлороформе. Хлороформ брали марки х.ч., азотную кислоту марки о.ч. Применяли растворы нитратов радиоактивных изотопов урана(VI) — 233 ($1,7 \cdot 10^{-7}$ M), протактиния(V) — 233, плутония(IV) — 239 ($7 \cdot 10^{-8}$ M) и америция(III) — 241 ($9 \cdot 10^{-9}$ M), радиохимическую чистоту которых проверяли на α - и γ -анализаторах.

Т а б л и ц а 1

Диоксид	Мол. вес	Т. пл., °C
I. $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \text{цис} \\ \text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{(O)P} \quad \quad \text{P(O)(C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	428	240—243
II. $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{P(O)(C}_6\text{H}_5)_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \text{транс} \\ \text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{(O)P} \quad \quad \text{H} \end{array}$	428	310—311
III. $\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)C}\equiv\text{CP(O)(C}_6\text{H}_5)_2$	426	163—164
IV. $\text{(C}_6\text{H}_5)_2\text{P(O)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$	430	269—270

При приготовлении плутония(IV) раствор обрабатывали перекисью водорода в концентрированной HNO₃, затем плутоний(IV) экстрагировали бензольным раствором 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 из 2 M HNO₃ и реэкстрагировали 8 M HNO₃ (¹¹).

Экстракцию проводили при комнатной температуре встряхиванием равных объемов азотнокислых растворов указанных элементов и растворов диоксидов в хлороформе в течение 15 мин. Предварительно было установ-

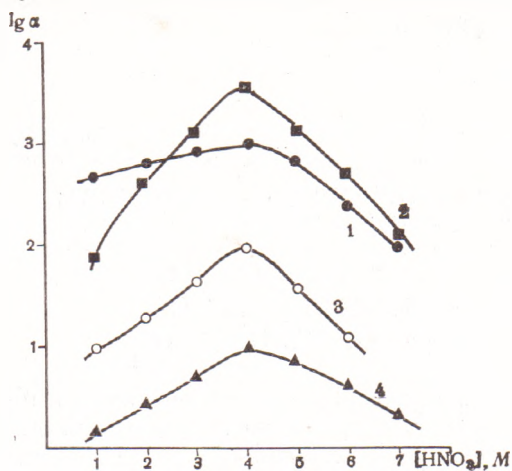


Рис. 1. Зависимость экстракции U (1), Pu (2), Pa (3) и Am (4) диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина от концентрации HNO₃

цию проводили из 1 M HNO₃ с добавлением различных количеств нитрата аммония. В этом случае (рис. 2) кривые зависимости логарифма коэффициентов распределения U(VI) и Am(III) при экстракции диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфида от концентрации нитрат-иона практически совпадают с зависимостью от концентрации HNO₃ до содержания кислоты 4 мол/л и далее продолжают с сохранением прежнего наклона. Из кривых зависимости lg α от логарифма концентрации NO₃⁻ (рис. 2) следует, что их наклон равен 2, т. е. что в экстрагируемом комплексе мольное отношение NO₃⁻-ионов к U и Am равно двум.

Для определения числа молекул, входящих в состав экстрагирующегося комплекса, исследовали экстракцию элементов растворами диоксида цис-тетрафенилвинилендифосфина различной концентрации. Как следует из наклона кривой зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации диоксида при экстракции из 4 M HNO₃ (рис. 3), уранил-ион координирует одну молекулу диоксида, в то время как плутоний(IV), протактиний(V) и америций(III) координируют по две молекулы диоксида. При экстракции урана(VI) из 1 M HNO₃ соотношение уран : диоксид в комплексе становится равным 1:2. Следует отметить, что для амери-

лено, что этого времени достаточно для достижения экстракционного равновесия для каждого из исследованных элементов. Разделение фаз осуществляли центрифугированием. Распределение элементов оценивали по радиоактивности водной и органической фаз.

Результаты и обсуждение. Из полученных данных (рис. 1) следует, что кривые зависимости логарифма коэффициента распределения U(VI), Pa(V), Pu(IV), Am(III) при экстракции диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина от концентрации HNO₃ имеют сходную форму для всех элементов с максимумом в области ~4 M HNO₃.

Для выяснения явления концентрации нитрат-иона экстрак-

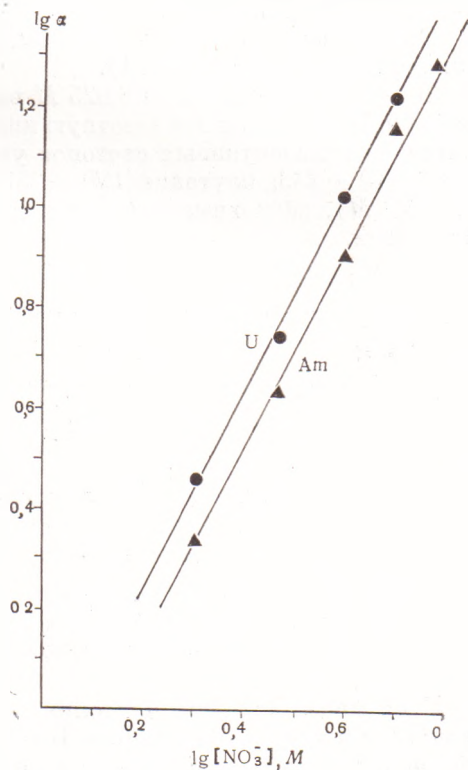


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения U и Am при экстракции диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина из 1 M HNO₃ от [NH₄NO₃] (экстракция U проводилась 0,0025 M раствором диоксида)

ция(III), в отличие от урана(IV) соотношение металл:диокись равное 1:2 остается постоянным при экстракции как из 4 M, так и из 1 M HNO₃.

Таким образом, при экстракции урана(VI) из 1 M растворов HNO₃, независимо от содержания в них NH₄NO₃ уран(VI) экстрагируется в виде комплекса, в котором ион уранила координирует два иона NO₃⁻ и две молекулы диоксицис-тетрафенилвиниленидифосфина. На этом основании

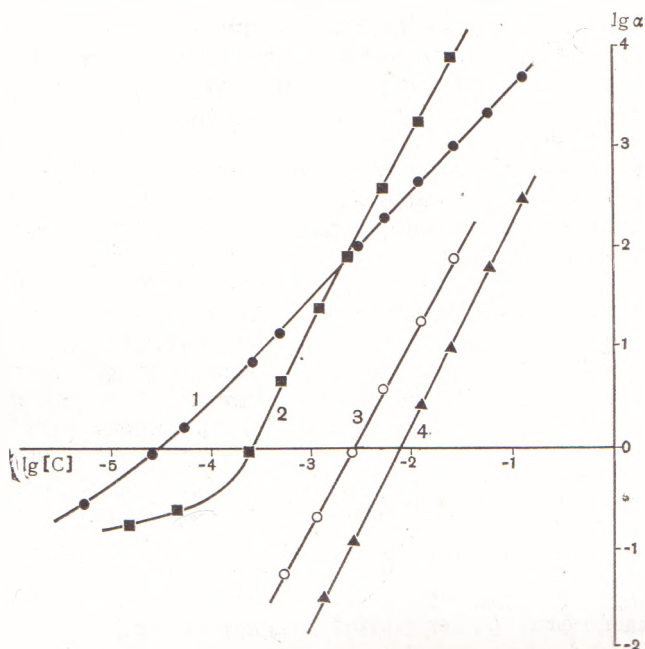
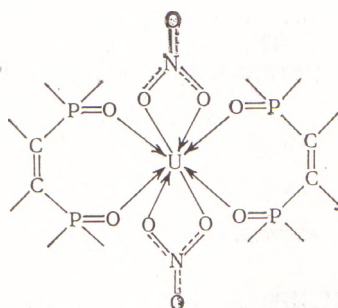


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента распределения U (1), Pu (2), Pa (3) и Am (4) от концентрации диоксицис-тетрафенилвиниленидифосфина при экстракции из 4 M HNO₃

можно предполагать, что экстрагируется комплекс следующего строения (оба уранильных атома кислорода, находящиеся в перпендикулярной плоскости, опущены):



В случае экстракции урана(VI) из растворов с концентрацией HNO₃ ≥ 4 M в состав экстрагируемого комплекса входит только одна молекула диоксида. Это происходит, по-видимому, потому, что при таких концентрациях азотной кислоты образуется комплексная кислота H[UO₂(NO₃)₃] (12-14); эта кислота экстрагируется по оксониевому механизму, для чего требуется только одна молекула экстрагента.

При экстракции 1·10⁻³ M раствором диоксицис-тетрафенилвиниленидифосфина из 1-4 M растворов HNO₃ уран(VI) и плутоний(IV) экстрагируются почти полностью. Америций(III) и протактиний(V) экстрагиру-

ются лишь на 5–10%. Относительно хорошее извлечение диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина U(VI) и Pu(IV) по сравнению с Pa(V) и Am(III) (см. рис. 3) позволяет проводить эффективное разделение этих элементов, а также разделение одного и того же элемента в различных степенях окисления (например, Pu(IV) от Pu(III)).

Особенности строения диоксидов третичных алкилендифосфинов, снижающих их экстракционную способность по отношению к уранилнитрату (транс-расположение фосфорильных групп в пространстве, наличие тройной связи) (7), подобным же образом снижают экстракционную способность этих диоксидов и по отношению к нитратам других актинидных элементов. Так, коэффициенты распределения при экстракции америция(III) диоксидом транс-тетрафенилвинилендифосфина, тетрафенилацетилендифосфина и тетрафенилэтилендифосфина (рис. 4) примерно на три порядка ниже, чем при экстракции диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина (рис. 1). Это подтверждает сделанный ранее вывод, что пространственное фиксирование фосфорильных групп в цис-положении

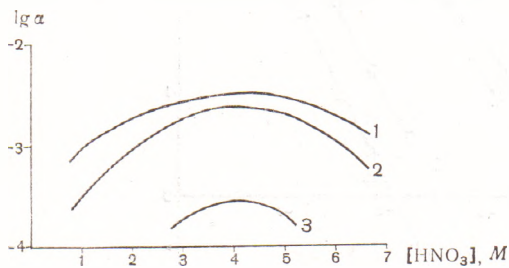


Рис. 4. Зависимость экстракции Am диоксидом тетрафенилэтилендифосфина (1) транс-тетрафенилвинилендифосфина (2) тетрафенилацетилендифосфина (3) от $[HNO_3]$, M

создает выгодные условия для одновременного участия их в комплексообразовании с ионом металла, что приводит к очень большому возрастанию экстракции (7). Так как ацетиленовая связь сильно ослабляет электронную плотность на фосфорильных атомах кислорода, экстракционная способность диоксида тетрафенилацетилендифосфина значительно ниже не только диоксида цис-тетрафенилвинилендифосфина, но и ее транс-изомера.

Таким образом, на основании изучения экстракции U(VI), Pa(V), Pu(IV) и Am(III) диоксидом цис- и транс-тетрафенилвинилендифосфина, диоксидом тетрафенилацетилендифосфина и тетрафенилэтилендифосфина из азотнокислых растворов установлено, что U(VI) и Pu(IV) экстрагируются диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина значительно лучше, чем Pa(V) и Am(III). Показано, что экстракционная способность диоксида цис-тетрафенилвинилендифосфина выше, чем экстракционная способность остальных изученных диоксидов.

Предложен состав экстрагируемых комплексов диоксидом цис-тетрафенилвинилендифосфина с уранилнитратом в зависимости от концентрации HNO_3 .

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР,
Москва
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 J. E. Mrochek, J. W. O'Laughlin et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 25, 955 (1963).
- 2 J. R. Parker, C. V. Banks, *ibid.*, v. 27, 583 (1965).
- 3 J. E. Mrochek, J. W. O'Laughlin, C. V. Banks, *ibid.*, v. 27, 603 (1965).
- 4 J. R. Parker, C. V. Banks, *ibid.*, v. 27, 631 (1965).
- 5 J. Goffart, G. Duyckarts, Anal. chim. acta, v. 48, 99 (1969).
- 6 М. И. Кабачник, Б. Н. Ласкорин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 65.
- 7 Л. И. Архипова, З. А. Беркман и др., ДАН, т. 209, 1093 (1973).
- 8 М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 591.
- 9 J. P. Mitchiner, A. M. Aquiar, Organic Preparation and Procedures, v. 1 (4), 259 (1969).
- 10 H. Hartman, C. Beerman, H. Chempek, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 287, 261, 1956.
- 11 Ю. А. Зологов, М. К. Чмугова, П. Н. Палей, ЖАХ, т. 21, 1217 (1966).
- 12 R. A. Robinson, E. Gluekauf, H. A. C. MacKay, Nature, v. 165, 594 (1950).
- 13 L. Kaplan, R. A. Hyldebrand, M. Alder, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 2, 153 (1956).
- 14 М. И. Ермолаев, Аналитическая химия урана, Изд. АН СССР, 1962, стр. 22.