

Академик М. И. КАБАЧНИК, О. Э. КОЙРО, Т. Я. МЕДВЕДЬ,
Б. Ф. МЯСОЕДОВ, Н. П. НЕСТЕРОВА, М. К. ЧМУТОВА

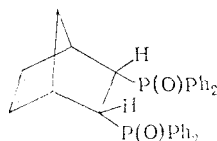
**ЭКСТРАКЦИЯ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ НЕКОТОРЫМИ ДИОКСИЯМИ
АЛКИЛЕН- И ВИНИЛЕНДИФОСФИНОВ ИЗ РАСТВОРОВ
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

Известно, что диоксиды алкилендифосфинов обладают высокой экстракционной способностью по отношению к ряду элементов, в том числе и к трехвалентным трансплутониевым элементам (ТПЭ) и могут использоваться для извлечения последних из сильнокислых сред (^{1, 2}). При исследовании этих экстрагентов большое внимание уделялось изучению влияния структуры молекул экстрагента на экстракционную способность (^{1, 3-6}). Высокая экстракционная способность их связана с образованием хелатных комплексов, в которых диоксиды органофосфинов фигурируют в качестве бидентатных лигандов.

Устойчивость хелатного комплекса, образуемого бидентатным лигандом с данным катионом, зависит, при прочих равных условиях, от стерического соответствия лиганда координационному полиэдру катиона. Лиганды с конформационно подвижными («гибкими») структурами легче могут удовлетворить стерические требования катиона, чем лиганды конформационно «жесткие». С другой стороны, комплексообразование конформационно жестких лигандов не сопровождается потерей степеней свободы, связанных с вращением вокруг простых связей и, следовательно, понижением энтропии. Поэтому следовало ожидать, что экстрагенты с гибкими и жесткими структурами, при одинаковых комплексообразующих группах, должны различаться по селективности экстракции, т. е. по величине факторов разделения.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния конформационной подвижности молекул реагента на величину факторов разделения трехвалентных трансплутониевых элементов.

В качестве гибких, т. е. конформационно-подвижных экстрагентов, исследовались следующие диоксиды: I — диоксид тетрафенилметилендифосфина, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (⁷), II — диоксид тетрафенилэтилендифосфина, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (⁸), III — тетраэтилэтилендифосфонат, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (⁹). В качестве экстрагентов с жесткими, конформационно малоподвижными структурами использованы: IV — диоксид цис-тетрафенилвинилдифосфина, цис- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (¹⁰), V — диоксид цис-тетрафенилвинилдифосфина, цис- $\text{ToI}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHP}(\text{O})\text{ToI}_2$ (¹¹), VI — дильсальдеровский аддукт циклопентадиена к цис-тетрафенилвинилдифосфину (¹¹),

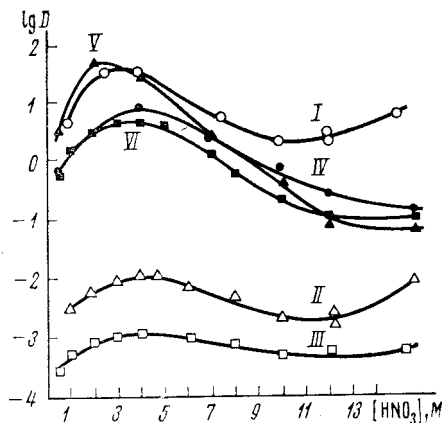


В качестве экстрагируемых элементов использовались изотопы Am^{241} , Cm^{244} , Bk^{249} , Cf^{252} и $\text{Eu}^{152-154}$.

Экстракцию осуществляли равным объемом 0,025 *M* раствора реагента в хлороформе в течение 15 мин. (время, достаточное для установления равновесия). После отстаивания и разделения фаз центрифугированием измерялась радиоактивность их аликвотных частей и рассчитывались коэффициенты распределения (*D*). Коэффициенты распределения элементов при экстракции реагентами I, II, III и т. д. обозначены ниже как D^I , D^{II} , D^{III} и т. д. соответственно.

Экстракционное поведение трехвалентных трансплутониевых элементов в системах со всеми шестью реагентами характеризовалось кривыми, выражающими зависимость коэффициентов распределения элементов от концентрации азотной кислоты. На рис. 1 приведены кривые для америция.

Рис. 1. Зависимость экстракции трехвалентного Am 0,025 *M* растворами диоксида алкилендифосфинов и 0,025 *M* раствором тетраэтилового эфира этилендифосфоновой кислоты в хлороформе от концентрации HNO_3 : I — диоксид тетрафенилметилдифосфина, II — диоксид тетрафенилэтилендифосфина, III — тетраэтиловый эфир этилендифосфоновой кислоты, IV — диоксид тетрафенилвинилдифосфина, V — диоксид тетратолливинилдифосфина, VI — аддукт диоксида тетрафенилвинилдифосфина с цикlopentadiеном



Подобные же зависимости получены для Cm, Bk, Cf и Eu. При экстракции вышеперечисленных элементов из растворов 0,5—4 *M* HNO_3 соблюдаются те же закономерности в экстракционной способности реагентов, которые были выявлены ранее (¹⁻⁶).

Увеличение числа метиленовых звеньев между $\text{P}=\text{O}$ -группами от 1 до 2 (реагенты I и II соответственно) приводит к снижению коэффициентов распределения трехвалентных Am (рис. 1), Cm, Bk, Cf и Eu на ~3 порядка. Подобный же эффект отмечался авторами работ (^{1, 4}).

Введение CH_3 -группы в *n*-положение бензольных колец заместителей при атомах фосфора в соединении IV увеличивает основность реагента (¹²) и его нуклеофильность: отсюда диоксид V обладает несколько большей экстракционной способностью, чем диоксид IV по отношению к исследованным ТПЭ и европию.

Связывание $\text{P}=\text{O}$ -групп мостиками, фиксирующими их в цис-положении, приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения всех пяти элементов. Так, например, диоксиды с цис-виниленовым мостиком (IV) и (V) и аддукт (VI) экстрагируют америций на ~3 порядка лучше, чем диоксид с этиленовым мостиком (II) (рис. 1).

Следует отметить, что эти закономерности относятся только к экстракции из растворов азотной кислоты сравнительно небольшой концентрации и перестают соблюдаться в области высоких концентраций кислоты.

При экстракции из растворов HNO_3 высокой концентрации наблюдаются следующие существенные различия: коэффициенты распределения америция и других элементов с реагентом II не отличаются так сильно от коэффициентов распределения с реагентами IV и V, как в области 0,5—4 *M* HNO_3 ; D_{Am}^{II} лишь на порядок ниже D_{Am}^{IV} . D_{Cf}^{II} практически не отличается от D_{Cf}^{IV} и превосходит D_{Cf}^V (15,7 *M* HNO_3 , рис. 2); коэффициенты распределения всех элементов с реагентом I остаются большими, чем с реагентом II, однако по мере увеличения концентрации кислоты различие между этими реагентами несколько уменьшается; коэффициенты распределения

всех элементов с реагентом V становятся ниже, чем коэффициенты распределения с реагентом IV.

На рис. 2 изображена зависимость коэффициентов распределения ТПЭ при экстракции из 2—4 М HNO₃ и 15,7 М HNO₃ от порядкового номера элементов. Из рисунка следует, что факторы разделения элементов при экстракции всеми реагентами из 2—4 М HNO₃ (область максимума на кривых,

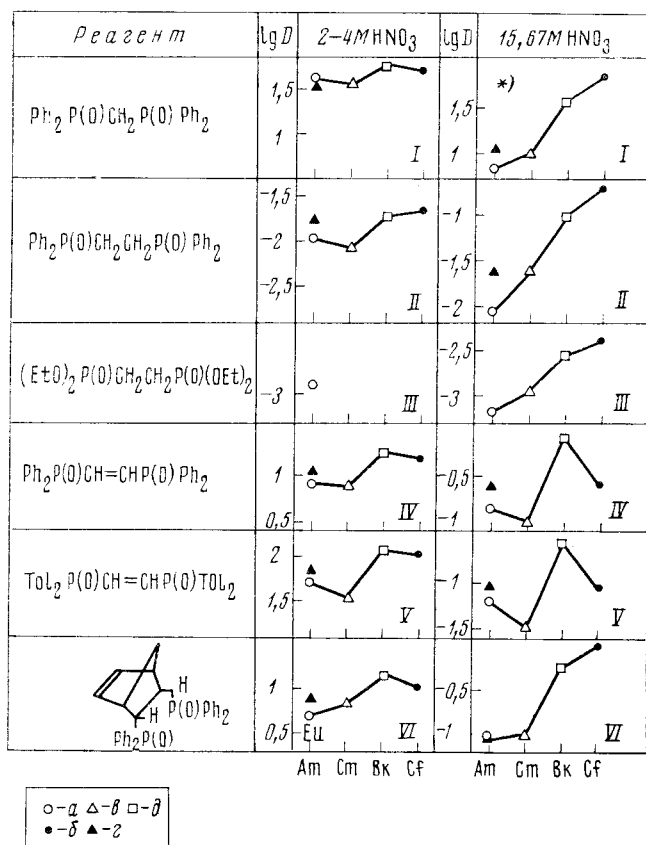


Рис. 2. Коэффициенты распределения трехвалентных Am, Cm, Bk, Cf и Eu в системах диоксид тетраарилалкилендифосфина — CHCl₃ — HNO₃: а — Am, б — Cf, в — Cm, г — Eu, д — Bk. Римские цифры соответствуют диоксидам на рис. 1

подобных изображенным на рис. 1) довольно низки, а порядок извлечения элементов реагентами I, II, IV, V и VI практически одинаков:

Cm < Am < Eu < Cf < Bk (для II — Cf < Bk, для VI — Cm > Am).

При экстракции из 15,7 М HNO₃ факторы разделения всех пар элементов заметно возрастают (кроме пары Am—Cf для V); порядок извлечения элементов одинаков для реагентов I, II, III: Am < Cm, Eu < Bk < Cf; для IV и V: Cm < Am < Cf, Eu < Bk; для VI: Am ~ Cm ~ Eu < Bk < Cf.

Причиной изменения относительной экстракционной способности реагентов и порядка извлечения элементов в области высокой кислотности может служить, по-видимому, изменение механизма экстракции. Вследствие изменения механизма экстракции претерпевают изменения и факторы разделения элементов, а также порядок их извлечения из растворов.

Как видно из рис. 1, все кривые, выражающие зависимость коэффициента распределения америция от концентрации кислоты, однотипны для всех реагентов в области невысоких концентраций HNO₃ и имеют различный вид в области высоких концентраций.

Обращает на себя внимание сходство картин экстракции элементов из сильноокислых сред реагентами с гибкими насыщенными мостиками — I, II, III и реагентами с жесткими неопредельными мостиками — IV и V, а именно: 1) наличие минимума на кривых экстракции (рис. 1) в области $\sim 11 M$ концентрации азотной кислоты, после которого следует довольно резко выраженный подъем, в случае реагентов I, II и III, и отсутствие минимума в случае реагентов IV и V. В последнем случае отмечается лишь замедление падения коэффициентов распределения с ростом концентрации кислоты от 10 до 15,7 M ; 2) одинаковый порядок извлечения ТПЭ и европия реагентами I, II, III и другой порядок — реагентами IV и V; 3) почти одинаковые факторы разделения при экстракции ТПЭ из 15,7 M HNO_3 реагентами IV и V и другие, но очень близкие между собой — реагентами I, II, III. Экстракционное поведение элементов с реагентом VI с жестким, но насыщенным мостиком между РО-группами отличается от поведения с реагентами двух других групп.

Из всего сказанного следует, что структура мостика, связывающего $R=O$ -группы в исследованных реагентах, является одним из главных факторов, определяющих избирательность реагента при экстракции из сильноокислых сред (рис. 2). Используя реагенты с алкиленовыми мостиками, можно получить довольно большой фактор разделения Am и Cf (до 25), а с виниленовыми — Cm и Bk (~ 10). Экстракция реагентом VI со сложным бициклическим мостиком дает возможность получить фактор разделения 10 между Cm и Cf.

Таким образом, на основании исследования экстракции трехвалентных Am, Cm, Bk, Cf и Eu пятью различными диоксидами тетраарилалкилен-(и винилен)-дифосфинов из 0,5—15,7 M растворов HNO_3 , установлено, что ранее выявленные закономерности изменения экстракционной способности этой группы реагентов в зависимости от их строения соблюдаются лишь при экстракции из относительно слабоокислых сред и не соблюдаются при экстракции из сильноокислых растворов. Факторы разделения всех исследованных элементов очень малы при экстракции из 0,5—4 M HNO_3 и достигают максимального значения при 15,7 M концентрации HNO_3 .

Показано, что избирательность реагентов и порядок извлечения ими элементов определяются, главным образом, структурой мостика, связывающего функциональные $R=O$ -группы.

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

Поступило
20 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. H. Siddal, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 25, 883 (1963). ² Б. Ф. Мясоедов, Т. Я. Медведь и др., ДАН, т. 217, 1087 (1974). ³ М. И. Кабачник, Б. П. Ласкорин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 65. ⁴ Л. И. Архипова, З. А. Беркман и др., ДАН, т. 209, 1093 (1973). ⁵ J. Goffart, D. Duychaerts, Anal. chim. acta, v. 48, 99 (1969). ⁶ J. E. Mroczek, C. V. Banks, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 27, 589 (1965). ⁷ М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2103. ⁸ М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2029. ⁹ K. Moedritzer, R. R. Irani, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 22, 297 (1961). ¹⁰ A. M. Aquilar, D. Daigle, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 2299 (1964). ¹¹ Н. П. Нестерова, Т. Я. Медведь и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2295. ¹² Т. Я. Медведь, Б. А. Королев и др., Журн. теоретич. и эксп. хим., т. 4, 116 (1968).