

Экстракция U(VI) производными диантипирилметана из перхлоратных растворов

© А. Е. Леснов*, Г. Е. Шестакова**, Б. И. Петров***, Н. В. Брызгалова*

* Институт технической химии УрО РАН, Пермь

** Пермский военный институт ВВ МВД России

*** Алтайский государственный университет, Барнаул

Получено 30.12.2002

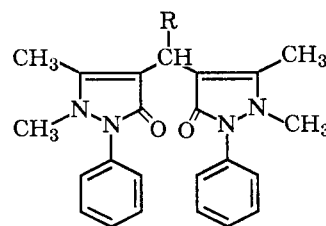
УДК 542.61:546.796.6:547.775

Изучена экстракция U(VI) из перхлоратных растворов производными диантипирилметана в хлороформе и дихлорэтано. Извлекаются комплексы состава $[UO_2L_2](ClO_4)_2$. Рассчитаны константы экстракции. Максимальной экстракционной способностью обладает раствор диантипирилметана в дихлорэтано. Введение заместителей к метиленовому атому углерода молекулы реагента ухудшает экстракцию.

Диантипирилметан (ДАМ) образует многочисленные катионные комплексы, в которых он выступает в роли нейтрального бидентатного лиганда [1]. Способность к экстракции комплексов $M^{n+}L_mX_n$, где L – молекула ДАМ, а X – однозарядный анион, в значительной степени определяется энергией гидратации аниона X [2], при этом перечень ионов металлов, экстрагирующихся по координационному механизму, значительно расширяется в присутствии анионов с низкой энергией гидратации, не образующих устойчивых комплексов. Выполнение только первого условия недостаточно. Так, тиоцианат- и иодид-ионы имеют низкую энергию гидратации, однако образуют многочисленные комплексы, поэтому из тиоцианатных и иодидных растворов ионы металлов чаще всего извлекаются в виде ацидокомплексов по анионообменному механизму [1]. Иная ситуация складывается при использовании перхлорат-иона, энергия гидратации которого (209 кДж/моль) меньше, чем остальных однозарядных неорганических анионов, исключая комплексные [3]. Кроме того, перхлорат-ион практически не образует комплексов с катионами металлов, поэтому следовало ожидать, что из перхлоратных растворов будут экстрагироваться только катионные хелаты, в которых производные ДАМ выступают в качестве нейтрального лиганда. Известны окрашенные катионные комплексы U(VI) с ДАМ и его производными [4], поэтому представляло интерес изучить их экстракцию из перхлоратных растворов.

Экспериментальная часть

Для работы использовали раствор 0.1 моль/л уранилацетата (ч.д.а). В качестве экстрагентов использовали растворы фенилди(1-гексил-5-гидрокси-3-метилпиразолил)метана (ФДГПМ) и производных ДАМ в дихлорэтано или хлороформе.



R = H (ДАМ), CH₃ (МДАМ), C₂H₅ (ЭДАМ), n-C₃H₇ (ПДАМ), n-C₆H₁₃ (ГДАМ), C₆H₅ (ФДАМ), 4-CH₃OC₆H₄ (4-CH₃O-ФДАМ), 4-BrC₆H₄ (4-Br-ФДАМ).

Производные ДАМ и ФДГПМ синтезировали по методикам, приведенным в работах [5, 6] соответственно. Определенную кислотность создавали введением H₂SO₄. Значения pH_{равн} измеряли на иономере ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. Экстракцию проводили в делительных воронках в течение 5 мин при равных объемах водной и органической фаз (по 20 мл). U(VI) определяли гравиметрически, для чего экстракт количественно переносили в платиновый тигель, озоляли и прокаливали при 1000–1100°C до U₃O₈ до постоянной массы. Распределение микроколичеств U(VI) изучали фотометрически, измеряя значение оптической плотности на спектрофотометре СФ-26 при λ = 340 нм в кювете с l = 1 см.

Результаты и обсуждение

Экстракцию U(VI) осуществляли из смеси NaClO₄ и H₂SO₄. Зависимость степени извлечения U(VI) от pH (рис. 1) имеет вид, типичный для экстракции катионных хелатов. На ней имеется плато при значениях pH 2.0–4.0 (в случае использования дихлорэтано). Для раствора ДАМ в хлороформе максимум извлечения U(VI) наблюдается в узком интервале значений pH. Падение экстракции с уменьшением кислотности обусловлено гидролизом U(VI), а при уменьшении значения pH – конкурентной экстракцией HClO₄.

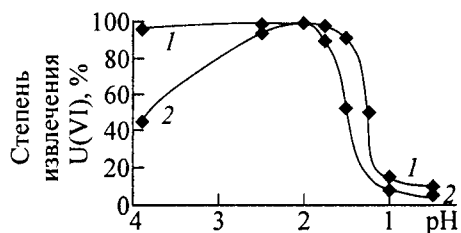


Рис. 1. Влияние $pH_{равн}$ на полную извлечения 0.01 моль/л U(VI) из раствора 0.5 моль/л $NaClO_4$ раствором 0.1 моль/л ДАМ в дихлорэтане (1) и хлороформе (2).

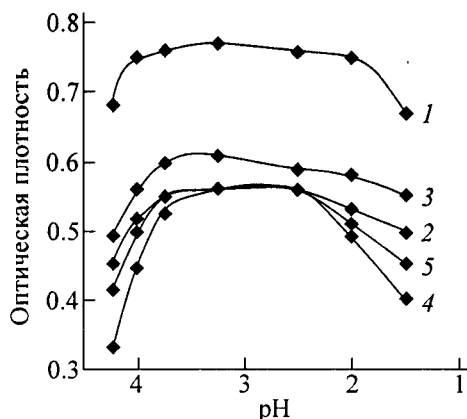


Рис. 2. Зависимость экстракции $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л U(VI) от $pH_{равн}$ водной фазы растворами 0.1 моль/л ДАМ (1), МДАМ (2), ЭДАМ (3), ПДАМ (4), ГДАМ (5) в дихлорэтане из растворов 0.5 моль/л $NaClO_4$.

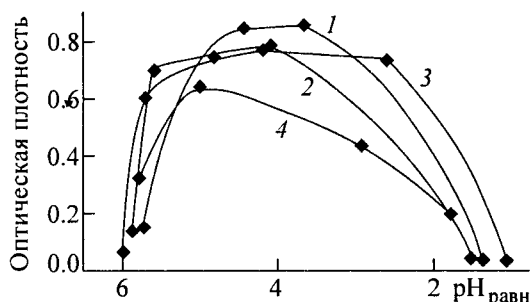


Рис. 3. Зависимость экстракции $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л U(VI) от $pH_{равн}$ водной фазы растворами 0.05 моль/л ФДАМ (1), 4- CH_3O -ФДАМ (2), 4-Br-ФДАМ (3), ФДГПМ (4) в дихлорэтане ($C_{NaClO_4} = 0.5$ M).

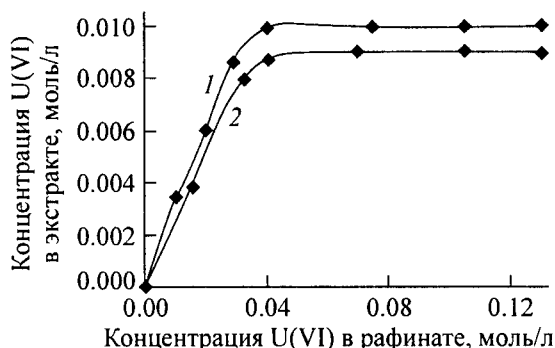
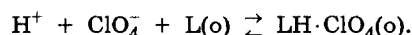


Рис. 4. Изотерма экстракции перхлората уранила раствором 0.02 моль/л ГДАМ в дихлорэтане (1) и хлороформе (2) при 20°C.



На наличие конкурирующей реакции указывает и увеличение значения равновесного pH по сравнению с исходным.

Для количественного извлечения 0.01 моль/л U(VI) раствором 0.1 моль/л ДАМ в $C_2H_4Cl_2$ достаточен 20-кратный избыток перхлорат-ионов.

Органические экстракты, содержащие $[UO_2 \cdot (ДАМ)_2](ClO_4)_2$, окрашены в ярко-желтый цвет, что позволяет определять U(VI) в органической фазе фотометрически. Интервал определяемых концентраций 1.5–24 мкг/мл, λ_{max} 340 нм. Молярный коэффициент погашения $\sim 1 \cdot 10^3$. Уравнение градуировочного графика $- A = 9.92 \cdot 10^{-4} C_{U(VI)} + 4 \cdot 10^{-2}$ ($l = 1$ см).

Как видно из рис. 2, лучшим реагентом является ДАМ, образующий более устойчивые комплексы с U(VI) по сравнению с гомологами. Замена атома водорода у центрального углеродного атома алкильным радикалом сказывается сильнее, чем увеличение длины радикала, так как наибольшая разница в распределении U(VI) наблюдается при использовании ДАМ и МДАМ (рис. 2). Аналогичная зависимость экстракции от строения реагента наблюдалась ранее при извлечении макроколичеств Zn, Cd, Pb, Mn [7] и индикаторных количеств Pm из перхлоратных растворов [8].

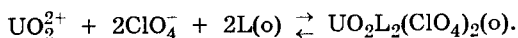
На рис. 3 представлены кривые извлечения урана производными ФДАМ и ФДГПМ. Введение заместителей в фенильный радикал слабо влияет на экстракцию U(VI). ФДГПМ по своей эффективности уступает производным ДАМ. Это можно объяснить более низким значением дробного отрицательного заряда на координационных центрах – атомах кислорода гидроксильных групп – по сравнению с карбонильными группами в производных диантипирилметана.

Изучение влияния разбавителей на экстракцию U(VI) показало, что наиболее эффективен дихлорэтан, однако в отличие от нитратных, иодидных и бромидных растворов разбавитель не оказывает влияния на состав извлекающихся соединений. Действительно, изотермы экстракции (рис. 4) из раствора 1 моль/л $NaClO_4$ раствором 0.02 моль/л ГДАМ в дихлорэтане или хлороформе имеют горизонтальный участок, свидетельствующий о насыщении органической фазы ионами металла. При этом в экстракте концентрация UO_2^{2+} 0.01 моль/л, т.е. молярное отношение $M : L = 1 : 2$. Анализ насыщенных U(VI) экстрактов на содержание перхлорат-ионов показал, что на каждый моль металла приходится 2 моля перхлорат-ионов (табл. 1). Ионы водорода в органической фазе отсутствуют.

Таблица 1. Определение состава комплекса, экстрагирующегося из перхлоратных растворов растворами ГДАМ, методом химического анализа экстрактов

Разбавитель	Условия экстракции, моль/л				Найдено в экстракте, моль/л			
	L	pH	U(VI)	NaClO ₄	L	H ⁺	U(VI)	ClO ₄ ⁻
Хлороформ	0.02	3	0.05	1.0	0.02	Нет	0.0108	0.0202
Дихлорэтан	0.02	3	0.05	1.0	0.02	Нет	0.0122	0.02

Анализ препаративно выделенного комплекса, полученного в области насыщения экстракта, также показал, что отношение U(VI) : L : ClO₄⁻ = 1 : 2 : 2. Комплекс анализировали по методике [8]. Таким образом, экстракция комплекса состава UO₂L₂(ClO₄)₂ протекает согласно уравнению



При расчете констант экстракции U(VI) необходимо учесть параллельно протекающий процесс извлечения HClO₄. Значения концентрационных констант экстракции HClO₄ растворами 0.102 моль/л ДАМ в CHCl₃ и в C₂H₄Cl₂ известны, они составляют 2.5 · 10³ и 6.3 · 10⁴ соответственно. Для аналогичных растворов ГДАМ значения констант составляют соответственно 4.0 · 10⁴ и 2.5 · 10⁵. Переходом реагентов в водную фазу можно пренебречь, поскольку в раствор 0.01 моль/л HClO₄ переходит при экстракции <0.6% ДАМ и <0.1% ГДАМ [9].

Исходя из уравнения экстракции U и HClO₄ можно написать уравнения расчета концентрационных констант экстракции U(VI) и HClO₄

$$\tilde{K}_{ex,U} = D_U [L]^{-2}(o) [ClO_4^-]^{-2}, \quad (1)$$

$$\tilde{K}_{ex,H} = [LH \cdot ClO_4](o) [H^+]^{-1} [ClO_4^-]^{-1} [L]^{-1}(o), \quad (2)$$

где $D_U = [UO_2L_2(ClO_4)_2](o) / [UO_2^{2+}]$ – коэффициент распределения U(VI); $[UO_2L_2(ClO_4)_2](o)$, $[LH \cdot ClO_4](o)$, $[L](o)$ – равновесные концентрации соответственно извлекаемого комплекса, протонированной и основной формы реагента в органической фазе; $[UO_2^{2+}]$, $[H^+]$, $[ClO_4^-]$ – равновесные концентрации уранил-ионов, ионов водорода и перхлорат-ионов в водной фазе.

Отсутствие комплексообразования U(VI) с перхлорат-ионами и то, что концентрация перхлорат-ионов значительно больше концентраций уранил-ионов и реагента, позволяет принять значение $[ClO_4^-]$ равным исходной концентрации перхлората натрия в системе, и с учетом уравнений материального баланса

$$[L](o) = [L]_{исх} - 2[UO_2L_2(ClO_4)_2](o) - [LH \cdot ClO_4](o), \quad (3)$$

$$[ClO_4^-](o) = [ClO_4^-]_{исх} - 2[UO_2L_2(ClO_4)_2](o) - [LH \cdot ClO_4](o) \quad (4)$$

рассчитать концентрационную константу экстракции по данным, приведенным на рис. 1 для участка кривой, где гидролизом уранил-иона можно пренебречь (интервал pH от 1 до 2), по формуле

$$\tilde{K}_{ex,U} = \frac{D_U(1 + \tilde{K}_{ex,H}[H^+][ClO_4^-]_{исх})^2}{\{[L]_{исх} - 2[UO_2L_2(ClO_4)_2](o)\}^2 [ClO_4^-]_{исх}^2}. \quad (5)$$

Рассчитать значения эффективной константы экстракции с учетом среднеионного коэффициента активности (γ_{\pm}) для раствора 0.5 моль/л NaClO₄, равного 0.668 [10], и коэффициента активности уранил-иона (γ_U) для ионной силы раствора $I = 0.5$, равного 0.43 [11], можно по формуле (a_{H^+} – активность ионов водорода)

$$\bar{K}_{ex} = \frac{D_U(1 + \tilde{K}_{ex,H} a_H [ClO_4^-]_{исх} \gamma_{\pm})^2}{\{[L]_{исх} - 2[UO_2L_2(ClO_4)_2](o)\}^2 [ClO_4^-]_{исх}^2 \gamma_U \gamma_{\pm}^2}. \quad (6)$$

По этим же формулам рассчитаны значения констант экстракции урана растворами ГДАМ в CHCl₃ и в C₂H₄Cl₂ по данным, приведенным на изотерме экстракции (рис. 4) (γ_{\pm} для раствора 1.0 моль/л NaClO₄ составляет 0.629 [10], γ_U для ионной силы раствора, равной 1.0, – 0.53 [11]).

Более точно рассчитать значения констант экстракции U(VI) можно, используя численные методы решения нелинейных уравнений, например метод дихотомии. Выразив согласно уравнению (2) значение равновесной концентрации протонированной формы реагента, с учетом уравнений материального баланса (3) и (4) можно записать уравнение

$$\begin{aligned} [LH \cdot ClO_4](o) &= \tilde{K}_{ex,H} [H^+] [ClO_4^-]_{исх} - \\ &- 2[UO_2L_2(ClO_4)_2](o) - [LH \cdot ClO_4](o) \{ [L]_{исх} - \\ &- 2[UO_2L_2(ClO_4)_2](o) - [LH \cdot ClO_4](o) \}. \end{aligned} \quad (7)$$

Найдя значение равновесной концентрации $[LH \cdot ClO_4](o)$, можно найти равновесные значения концентраций $[L](o)$ и $[ClO_4^-]$ по уравнениям (3) и (4) соответственно и, подставив их в уравнение (1), рассчитать значение концентрационной константы экстракции. Значение эффективной константы экстракции находится по формуле

$$\bar{K}_{ex} = \tilde{K}_{ex,U}^{-1} \gamma_{\pm}^{-2}. \quad (8)$$

Полученные результаты представлены в табл. 2. Оба метода расчета дали достаточно близкие значения констант экстракции.

Имеются литературные данные по экстракции перхлората уранила раствором ТБФ в бензоле [12] в тех же условиях, что и в наших экспериментах с

Таблица 2. Значения констант экстракции ($n = 3, P = 0.95$)

Экстрагент	$\lg \tilde{K}_{\text{ex}}$ по уравнению		$\lg \bar{K}_{\text{ex}}$ по уравнению	
	(5)	(1)	(6)	(8)
0.1 моль/л ДАМ в CHCl_3	6.0 ± 0.8	6.0 ± 0.8	6.4 ± 0.8	6.7 ± 0.8
0.1 моль/л ДАМ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	8.3 ± 1.1	9.2 ± 1.1	8.6 ± 1.1	9.9 ± 1.1
0.02 моль/л ГДАМ в CHCl_3	7.2 ± 1.7	7.2 ± 1.7	7.5 ± 1.7	7.9 ± 1.7
0.02 моль/л ГДАМ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	8.6 ± 1.2	8.6 ± 1.2	8.8 ± 1.2	9.2 ± 1.2
ТБФ в C_6H_6 [12] ($C_{\text{HClO}_4} = 0.065$ моль/л; $C_{\text{NaClO}_4} = 1.0$ моль/л; $C_{\text{UO}_2^{2+}, \text{исх}} = 0.01$ моль/л)		0.7		1.4

производными ДАМ. Одинаковая стехиометрия реакций при извлечении U(VI) из перхлоратных растворов [комплекс состава $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ТБФ}$] позволяет сравнить экстракционную способность двух классов соединений. Поскольку степень протонирования ТБФ при pH ~2.0 незначительна, а $C_{\text{ClO}_4^-} \gg C_{\text{UO}_2^{2+}} \ll C_{\text{L}}$, расчетные формулы существенно упрощаются: $\tilde{K}_{\text{ex}} = D_{\text{U}}[\text{L}]_{\text{исх}}^{-2} [\text{ClO}_4^-]_{\text{исх}}^{-2}$ и $\bar{K}_{\text{ex}} = \tilde{K}_{\text{U}} \gamma_{\text{U}}^{-1} \gamma_{\text{L}}^{-2}$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Максимальной экстракционной способностью обладает раствор ДАМ в дихлорэтаноле. В случае хлороформа, по-видимому, наблюдается частичное блокирование карбонильных групп реагента за счет образования водородной связи. По сравнению с широко распространенным экстрагентом урана – трибутилфосфатом – производные диантипирилметана обладают более высокой экстракционной способностью.

Привлекая известные данные по экстракции U(VI) ДАМ из нитратных [13], галогенидных [4], трифтор-, трихлор-, трибромацетатных и нафталин-2-сульфонатных растворов [14], можно оценить влияние природы аниона на состав комплексов. Из хлоридных растворов экстрагируется только ионный ассоциат состава $(\text{LH})_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$. В случае растворов, содержащих неорганические анионы с меньшей энергией гидратации (Br^- , I^- , NO_3^-), преимущественным механизмом экстракции U(VI) становится координационный. В хлороформе переходят комплексы состава $\text{UO}_2\text{L}_2\text{A}_2$, аналогичные комплексу, извлекающемуся из перхлоратных растворов. Из растворов органических кислот извлекаются комплексы состава UO_2LA_2 . Различие в составе комплексов можно объяснить

вхождением части анионов во внутреннюю координационную сферу. Большой размер органических анионов, по-видимому, создает стерические препятствия для координации нейтральных молекул реагентов.

Список литературы

- [1] Петров Б. И. // ЖАХ. 1983. Т. 38, N 11. С. 2051–2076.
- [2] Петров Б. И., Кислицын И. А. // ЖНХ. 1982. Т. 27, N 2. С. 462.
- [3] Межев Э. А., Реймаров Г. А., Хананашвили Н. Л. // Радиохимия. 1992. Т. 34, N 1. С. 9–50.
- [4] Шестакова Г. Е. // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь: Перм. ун-т, 1983. С. 136–140.
- [5] Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / Под ред. С. И. Гусева. Пермь: Перм. ун-т, 1974. 280 с.
- [6] Петров Б. И., Леснов А. Е., Павлов П. Т., Москвитинова Т. Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32, N 2. С. 51–52.
- [7] Петров Б. И., Москвитинова Т. Б. // ЖНХ. 1981. Т. 26, N 10. С. 2802–2807.
- [8] Петров Б. И., Кислицын И. А., Живописцев В. П. // ЖНХ. 1981. Т. 26, N 5. С. 1347–1352.
- [9] Москвитинова Т. Б. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном из перхлоратных растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1981. 162 с.
- [10] Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- [11] Аналитическая химия урана / Под ред. А. П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 31.
- [12] Николотова З. И., Карташева Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. С. 443.
- [13] Шестакова Г. Е. // Органические реагенты в аналитической химии. Пермь: Перм. ун-т, 1980. С. 100–109.
- [14] Петров Б. И., Шестакова Г. Е., Леснов А. Е. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 1. С. 79–81.