

УДК 542.61

## ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

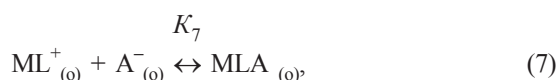
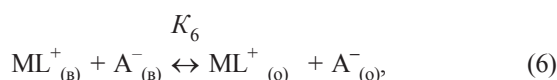
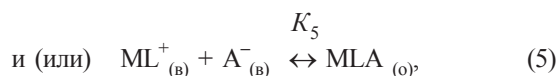
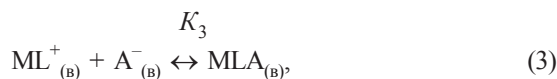
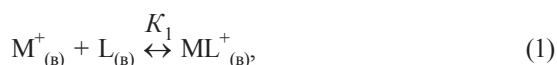
А.А. Абрамов, О.В. Дубовая, С.В. Волкова

(кафедра радиохимии; e-mail: aaa@radio.chem.msu.ru)

Исследована экстракция катионов ряда щелочных и щелочноземельных металлов, а также Pb(II), Rh(III) и Pd(II) краун-, тиакраун- и азакраунэфирами из пикратных и азотнокислых растворов. При экстракции катионов металлов макроциклическими экстрагентами в полярных растворителях наблюдается взаимное влияние металлов на экстракцию друг друга. Выявлены причины данного явления и предложен механизм подавления экстракции микрокомпонента макрокомпонентом. При совместной экстракции америция(III) и европия(III) калликсаренами впервые отмечена соэкстракция этих элементов, приводящая к хорошему извлечению америция(III) из азотнокислых растворов. Высказана гипотеза об образовании смешанного нитратного комплекса америция и европия, который эффективно извлекается калликсаренами в органическую фазу.

**Ключевые слова:** экстракция, макроциклические экстрагенты, радионуклиды, соэкстракция.

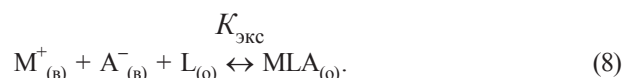
Экстракция ионов металлов макроциклическими экстрагентами, по нашему мнению, протекает не только по последовательным, но и по параллельным реакциям. Запишем для простоты равновесие с участием однозарядного иона металла  $M^+$ , экстрагирующегося одной молекулой макроцикла, без учета гидратации и сольватации начальных, промежуточных и конечных продуктов в водной (в) и органической (о) фазах:



где  $A^-$  – анион (противоион); L – (макроцикл) краун-эфир.

Если металл не одновалентный ( $M^{n+}$ ), то может происходить последовательное присоединение анионов  $A^-$  к комплексу  $ML^{n+}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) и переход в органическую фазу ионов состава  $MLA^{+(n-1)}$ ,  $MLA_2^{+(n-2)}$  и даже  $MLA_3^{+(n-3)}$  и других комплексных форм. Все эти реакции могут также происходить последовательно и параллельно.

Реакция экстракции является суммарной реакцией всех последовательных и параллельных реакций. При  $n = 1$ :



Константа экстракции ( $K_{\text{экс}}$ ) связана с константами процессов (1–7) соотношением:

$$K_{\text{экс}} = \prod_{i=1}^7 K_i, \lg K_{\text{экс}} = \sum_{i=1}^7 \lg K_i \quad (9)$$

Коэффициент распределения металла (D) при отсутствии диссоциации или ассоциации в органической фазе равен:

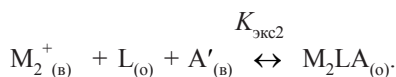
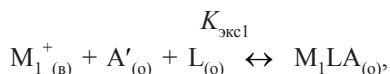
$$D = \frac{[MLA]_{(о)}}{[M^+]_{(в)} + [ML^+]_{(в)}} \quad (10)$$

Или с учетом преобразований, использующих уравнения (1–7), получаем:

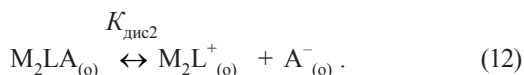
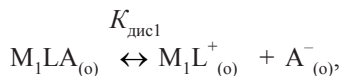
$$D = \frac{K_{\text{экс}} [A^-]_{(2)} [L]_{(o)}}{1 + K_1 \cdot K_2 \cdot [L]_{(o)}} \quad (11)$$

При экстракционном выделении микроколичеств катионов металлов или изотопов без носителей из облученных ядерными частицами мишеней при помощи краун-эфиров и использовании разбавителей с большой диэлектрической проницаемостью наблюдается концентрационная зависимость коэффициентов распределения металлов, а также влияние макрокомпонента на экстракцию микрокомпонента [1–4]. По нашему мнению, это связано с диссоциацией экстрагируемых комплексов в органической фазе. Мы наблюдали явление подавления экстракции, которое описано для других экстракционных систем, но не было изучено при экстракции катионов металлов макроциклическими экстрагентами. При диссоциации экстрагируемых соединений в органической фазе коэффициент распределения микроколичеств изотопа без носителя заметно меньше в результате подавления экстракции радионуклида макроколичествами элементов из мишени, несмотря на малые значения их коэффициентов распределения. Следствием этого является некорректность расчета коэффициентов распределения элементов по коэффициентам распределения при индивидуальной экстракции элементов.

Рассмотрим на примере одновалентных металлов экстракцию краун-эфирами микроколичеств катиона  $M_1^+$  совместно с макроколичествами катиона  $M_2^+$  при следующих условиях:  $[M_2^+]_{(в)нач} \gg [M_1^+]_{(в)нач}$ ,  $[L]_{(o)нач} \gg [M_2^+]_{(в)нач}$  и  $[A^-]_{(в)нач} [M_2^+]_{(в)нач}$ , где  $[M_1^+]_{(в)нач}$  и  $[M_2^+]_{(в)нач}$  – начальные концентрации ионов металлов в воде, и все процессы с катионами металлов описываются уравнениями (1)–(8). При этом суммарные уравнения процесса экстракции (8) будут иметь следующий вид:



$M_1LA$  и  $M_2LA$  диссоциируют в органической фазе:



Поскольку в органической фазе  $[M_1L^+]_{(o)} + [M_2L^+]_{(o)} = [A^-]_{(o)}$ , так как  $[M_2]_{(в)нач} \gg [M_1]_{(в)нач}$ , то всегда  $[A^-]_{(o)} \approx [M_2L^+]_{(o)}$ .

Коэффициент распределения  $M_1$  можно записать следующим образом:

$$D_1 = \frac{[M_1LA]_{(o)} + [M_1L^+]_{(o)}}{[M^+]_{(в)} + [M_1L^+]_{(в)}}$$

С учетом процессов (1, 2, 11) получим:

$$D_1 = \frac{[M_1LA]_{(o)} + [M_1L^+]_{(o)}}{[M_1]_{(в)} (1 + K_{1-1} K_2 [L]_{(o)})}$$

где  $K_{1-1}$  – константа комплексообразования металла (1) в водном растворе в уравнении (1),

$$\omega_1 = 1 + K_{1-1} K_2 [L]_{(o)} \quad (13)$$

Путем преобразования приведенных уравнений с учетом уравнений (12) получаем:

$$D_1 = \frac{K_{\text{экс}1} [A^-]_{(2)} [L]_{(o)}}{1} + [1 + \frac{K_{\text{дис}1}}{(K_{\text{дис}2} K_{\text{экс}2} [M_2^+]_{(в)} [L]_{(o)} [A^-]_{(в)} / \omega_2)^{1/2}}], \quad (14)$$

где  $\omega_2$  описывается уравнением (13) для металла  $M_2$ .

Аналогично коэффициент распределения металла  $M_1$  с ростом его собственной концентрации также будет уменьшаться согласно уравнению (15):

$$D_1 = \frac{K_{\text{экс}1} [A^-]_{(в)} [L]_{(o)}}{1} + [1 + \frac{K_{\text{дис}1}}{(K_{\text{экс}1} [M_1^+]_{(в)} [L]_{(o)} [A^-]_{(в)})^{1/2}}], \quad (15)$$

или в общем виде

$$D_1 = a_1 + b / ([M_1^+]_{(в)})^{1/2} \quad \text{и} \quad D_1 = a_1' + b' / ([M_2^+]_{(в)})^{1/2} \quad (16)$$

Последнее соотношение описывает изменение (уменьшение) коэффициента распределения  $M_1$  в зависимости от концентрации  $M_2$ , и именно этот коэффициент распределения необходимо использовать при вычислении коэффициента разделения.

Мы экспериментально проверили наши предположения на примере экстракции натрия и цезия растворами 15-краун-5 и 18-краун-6 соответственно в различных растворителях или смесях растворителей

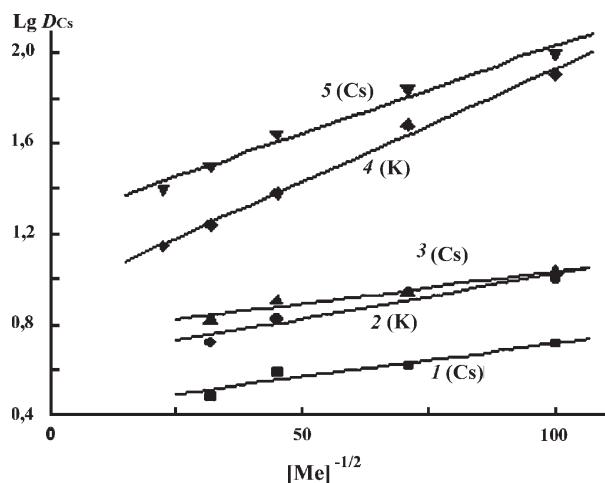


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения цезия от собственной концентрации (Cs) или от концентрации  $KNO_3$  (K) при экстракции 18-краун-6 ( $C=10^{-2}$  моль/л) из пикратных растворов ( $C_{LiPi}=10^{-2}$  моль/л); 1 – метилбутилкетон, 2, 3 – дихлорэтан, 4, 5 – нитробензол

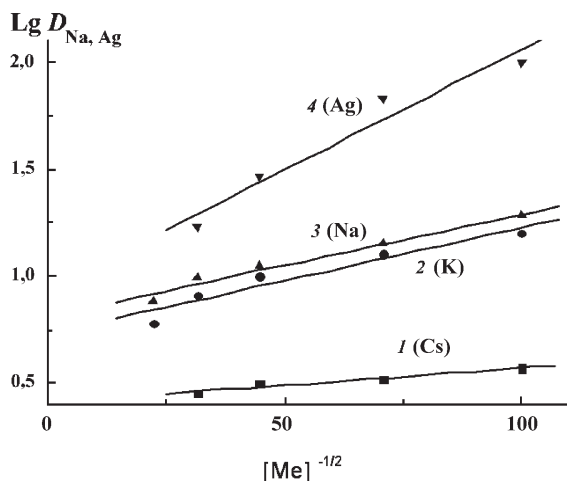


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения натрия и серебра (I) от собственной концентрации (Na, Ag) или концентрации солей щелочных металлов (K, Cs) при экстракции из пикратных растворов ( $C_{LiPi}=10^{-2}$  моль/л); 1, 2, 3 – экстракция натрия 15-краун-5 ( $C = 0,05$  моль/л) в дихлорэтано (1) и нитробензоле (2, 3); 4 – экстракция серебра (I) 2, 3 – дициклогексанотетратиа-12-краун-4 ( $C = 10^{-2}$  моль/л) в нитробензоле

в присутствии металлов-макрокомпонентов, а также экстракции серебра (I) тиакраунэфирами.

Как показано на рис. 1, 2, экспериментальные данные по зависимости коэффициентов распределения катионов металлов как от собственной концентрации, так и от концентрации конкурирующего иона находятся в хорошем согласии с уравнениями (16).

Мы измерили электропроводность комплексов пикратов цезия, натрия и серебра с макроциклами в различных растворителях (экстрактах) и, используя данные по электропроводности экстрактов и получен-

ные коэффициенты распределения, рассчитали методом последовательных приближений Фуосса–Крауса константы диссоциации пикратных комплексов металлов в различных растворителях (табл. 1).

Экстракционные данные и доказательство диссоциации экстрагируемых комплексов в полярных растворителях подтверждают наш подход и предложенную модель при описании экстракции катионов металлов макроциклическими экстрагентами.

Изучена экстракция Ra, Sr, Pd (II), Rh (III) и Pb (II) краун- и тиакраунэфирами из пикратных и нитратных растворов (табл. 2, 3) [5]. На основании полученных и литературных данных, используя корреляционные уравнения, мы определили константы экстракции франция, актиния и радия [6].

Для пикрата франция получены следующие значения:  $lgK_{экс} = 3,08$  (18-краун-6),  $lgK_{экс} = 2,66$  (бензо-18-краун-6) и  $lgK_{экс} = 2,62$  (дибензо-18-краун); для пикрата радия  $lgK_{экс} = 7,47$  и  $K_{экс} = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^7$  (дибензо-24-краун-8). Мы экспериментально определили константу экстракции пикрата радия дибензо-24-краун-8 в хлороформе с использованием радия-228 без носителя. Экспериментально полученное значение константы экстракции радия (II) находится в интервале погрешности прогнозируемой величины ( $K_{экс}(Ra^{2+}) = (3,0 \pm 0,5) \cdot 10^7$ ). Были также определены константы экстракции пикратов радия несколькими азакраун-эфирами в хлороформе, разработаны методики выделения  $^{103}Pd$  из облученных протонами родиевых мишеней и модернизирована методика выделения натрия-22 без носителя из облученного магния [4].

Рассмотрим еще один случай взаимного влияния элементов при экстракции макроциклическими экстрагентами. В предыдущих экстракционных системах мы изучали подавление экстракции микрокомпонента макрокомпонентом. В данном случае мы исследовали соэкстракцию америция (III) с макроколичествами европия при их совместном извлечении каликсареном из азотнокислых растворов. В табл. 4 представлены данные по экстракции тетрапропиловым эфиром пара дифенилфосфинотетракарбониламинокаликс [4] ареном (тетрапропиловый эфир *n*-СМРО каликс [4] арена) Am (III) в присутствии европия, хрома и гадолиния из растворов 3M азотной кислоты и раствора нитрата калия с концентрацией 1,5 моль/л.

Как видно из полученных данных, в отсутствие европия америций плохо извлекается каликсареном. Присутствие европия приводит к значительному

Т а б л и ц а 1

**Константы диссоциации пикратных комплексов металлов, рассчитанные методом Фуосса–Крауса**

Макроцикл	Комплекс	Растворитель	$-\lg K_{\text{дис}}$
18-Краун-6	CsLPi	дихлорэтан	2,88
18-Краун-6	CsLPi	нитробензол	1,80
18-Краун-6	CsLPi	60% нитробензола+ 40% бензола	2,82
18-Краун-6	CsLPi	хлороформ	5,10
15-Краун-5	NaLPi	дихлорэтан	5,52
2,3,5,6-Дициклогексано-тетратиа-12краун-4	AqL <sub>2</sub> Pi	дихлорэтан	3,42

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты распределения стронция (II) и свинца (II) при экстракции хлороформными растворами разных экстрагентов**

Экстрагент в CHCl <sub>3</sub> , концентрация, моль/л	Состав водной фазы			
	Sr (II)		Pb (II)	
	0,01 M LiPi	3 M HNO <sub>3</sub>	0,01 M LiPi	3 M HNO <sub>3</sub>
2,3,5,6-Дициклогексано-1,4,7-тритиа-12-краун-4 [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,05	0,015	5,73	0,26
3,5-Дифеноксиметил-1,4,7-тритиа-12-краун-4 [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,015	–	4,50	0,24
4,4',5,5'-Тетракарбокситил-2,3,5,6-дициклогексано-1,4,7-тритиа-12-краун-4 [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,02	–	6,17	0,40
2,3,5,6-Дициклогексанотетратиа-12краун-4 [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,005	0,004	3,23	0,10
2,3,5,6-Дициклогексано-1-тиа-12-краун-4 [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,002	0,002	1,80	0,10
2,2'-Диметоксидициклогексилсульфид [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,04	–	3,70	0,11
2,2'-Дибутилтиадициклогексилсульфид [2,2×10 <sup>-3</sup> ]	0,02	0,015	2,92	0,24
2,3,11,12-Дибензотетрациклогексано-18-тиакраун-6 [6,0×10 <sup>-3</sup> ]	<0,001	0,015	0,08	0,75
2,3,11-Дибензотетрациклогексано-1,10-дитиа-18-краун-6 [1,6×10 <sup>-2</sup> ]	0,04	0,05	0,15	0,80
ДБ-18-краун-6 [2,0×10 <sup>-2</sup> ]	0,6	0,05	0,15	0,07
ДБ-18-краун-6 [0,1×10 <sup>-2</sup> ]	2,1	0,27	0,41	0,98
5,6-Бензо-1,10-дитиа-18-краун-6 [1,0×10 <sup>-2</sup> ]	0,03	–	1,30	–
4-Бром-5,6-бензо-1,10-дитиа-18краун-6 [1,0×10 <sup>-2</sup> ]	0,04	0,01	1,37	0,01
4-Ацеталь-5,6-бензо-1,10-дитиа-18-краун-6 [1,0×10 <sup>-2</sup> ]	0,04	–	1,28	–
4-Адамантилбензо-18-краун-6 [1,0×10 <sup>-2</sup> ]	0,3	0,02	1,79	0,02
4-Адамантил-2,3,11,12-добензо-18-краун-6 [1,0×10 <sup>-2</sup> ]	1,6	–	9,9	–
4,4'-Диадамантил-2,3,11,12-добензо-18-краун-6 [1,0×10 <sup>-2</sup> ]	0,4	–	3,8	–

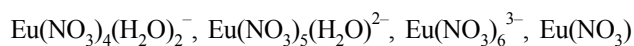
Таблица 3

## Коэффициенты распределения радия(II) и палладия(II) при экстракции макроциклическими соединениями и подандами

Экстрагент в $\text{CHCl}_3$ , концентрация, моль/л	Состав водной фазы			
	Ra (II)		Pd (II)	
	0,01 M LiPi	3 M $\text{HNO}_3$	0,01 M LiPi	3 M $\text{HNO}_3$
Бис(2-метоксициклопентил)сульфид в $\text{CHCl}_3$ [ $1,0 \times 10^{-2}$ ]	0,10	0,02	–	–
Бис(2-дифенилтиоциклопентил)сульфид в $\text{CHCl}_3$ [ $3,4 \times 10^{-3}$ ]	0,13	0,01	–	–
2,3,5,6-Дициклогексанотетратиа-12краун-4 в $\text{CHCl}_3$ [ $1,0 \times 10^{-2}$ ]	–	–	3,2	1,12
2,3,5,6-Дициклопептанотетратиа-12краун-4 в $\text{CHCl}_3$ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	0,007	0,07	5,2	0,10
2,3,5,6-Дициклопептанотетратиа-12краун-4 в $\text{CHCl}_3$ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ] в ДХЭ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	–		18,6	16,6
2,3,5,6-Дициклопептанотетратиа-12краун-4 в $\text{CHCl}_3$ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ] в ДХЭ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	–		5,0 (1M $\text{LiClO}_4$ )	–
5,6,8,9-Дициклопептано-1-окса-4,7,10-тритиа-12-краун-4 в $\text{CHCl}_3$ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	0,01	0,07	5,85 (1M $\text{LiClO}_4$ )	–
8,9,11,12-Дициклопептано-1,4-диока-7,10,13-тритиа-15-краун-5 в $\text{CHCl}_3$ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	0,008	0,01	3,6	2,0
8,9,11,12-Дициклопептано-1,4-диока-7,10,13-тритиа-15-краун-5 в ДХЭ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	0,01	0,01	4,8	2,4
ДБ-24-краун-8 в $\text{CHCl}_3$ [ $5,0 \times 10^{-3}$ ]	0,14	0,08	–	–
18-Краун-6 в ДХЭ [ $1,0 \times 10^{-2}$ ]	0,02	0,01	0,07	0,09
15-Краун-5 в ДХЭ [ $1,0 \times 10^{-2}$ ]	0,005	0,04	0,02	0,22

возрастанию коэффициентов распределения америция, вплоть до концентрации европия  $10^{-3}$  моль/л. Дальнейшее уменьшение коэффициентов распределения как америция, так и европия связано с нехваткой экстрагента, так как во всех экспериментах концентрация каликсарена в органической фазе (дихлорэтан) составляет  $10^{-3}$  моль/л.

В литературе имеются данные об осаждении и перекристаллизации из азотнокислых и органических растворов различных нитратных комплексов лантаноидов. В частности, выделены и исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа следующие комплексы европия



и аналогичные комплексы гадолиния [7–10]. В работах [7, 8] высказано предположение, что при экстракции краун-эфирами макроцикл замещает воду в координационной сфере европиевого комплекса. В принципе образование подобных комплексов хорошо согласуется с координационными представлениями и электронной конфигурацией атомов европия и гадолиния ( $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$  и  $4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$  соответственно) [11]. Исходя из того, что в образовании связей участвуют по два кислорода от нитрат-иона, можно предположить, что при спаривании электронов образуется по восемь освобожденных  $d$ - и  $f$ -орбиталей (по-видимому,  $5d^5 4f^3$  для европия и

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения америция (III) и европия(III) при экстракции из азотнокислых растворов тетрапропиловым эфир *n*-СМРО каликс [4] ареном в 1,2-дихлорэтано ( $C = 10^{-3}$  моль/л)

Состав водной фазы	Америций-243	Европий*
	$D_{Am}$	$D_{Eu}$
3 М HNO <sub>3</sub>	0,004±0,002	0,002±0,002
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1·10 <sup>-4</sup> М в 3 М HNO <sub>3</sub>	0,15±0,04	0,030±0,006
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5·10 <sup>-4</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,19±0,05	0,030±0,006
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (6·10 <sup>-4</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	2,3±0,4	–
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (8·10 <sup>-4</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	5,6±0,5	–
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1·10 <sup>-3</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	7,3±0,9	0,032±0,007
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5·10 <sup>-3</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,008±0,005	0,007±0,003
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1·10 <sup>-2</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,005±0,002	0,005±0,001
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5·10 <sup>-4</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,006±0,003	0,005±0,002
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1·10 <sup>-3</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,007±0,004	0,006±0,002
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5·10 <sup>-4</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,06±0,004	–
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1·10 <sup>-3</sup> М) 3 М HNO <sub>3</sub>	0,03±0,002	–
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5·10 <sup>-4</sup> М) в 1,5 М KNO <sub>3</sub>	3,8±0,3	0,023±0,008
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1·10 <sup>-3</sup> М) в 1,5 М KNO <sub>3</sub>	2,2±0,5	0,025±0,007

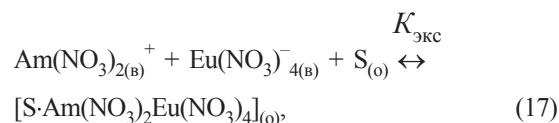
\*Радиоактивная метка – европий-155.

$5d^4 4f^4$  для гадолиния) и восемь связей по донорно-акцепторному механизму с четырьмя нитрат-ионами. Рентгеновское исследование твердых структур комплексов также подтверждает эти предположения. Безусловно, проводить полную аналогию между полученными в твердом виде комплексами и состоянием элементов в водных растворах не всегда корректно, но тот факт, что комплексообразование европия с нитрат-ионом происходит, было установлено в работе [12], авторы которой вычислили первую константу устойчивости комплекса европия с нитрат-ионом.

В наших экспериментах  $C_{HNO_3} = 3$  моль/л,  $C_{Eu} = 10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л, а концентрация америция порядка  $10^{-8}$  моль/л. В этих условиях происходит комплексообразование нитрат-ионов с катионами металлов. Как показано, при комплексообразовании катионов металлов с различными лигандами [1] в растворе

существуют все возможные комплексы, в данном случае это  $Eu(NO_3)_2^+$ ,  $Eu(NO_3)_3^{2+}$ ,  $Eu(NO_3)_3$ ,  $Eu(NO_3)_4^-$  и их гидратированные формы. Все они находятся в равновесии. Аналогичные комплексы, возможно, образуют и катионы америция (III).

Мы высказали гипотезу, что европий и гадолиний в силу своей электронной конфигурации лучше других лантаноидов (и не только лантаноидов) образуют тетранитратные комплексы, способные образовывать соединения с  $Am(NO_3)_2^+$ , который экстрагируется «корзиной» каликсарена. В этом случае (без учета гидратации) элементарный акт экстракции можно представить в следующем виде:



где S – каликсарен.

Выражение для коэффициента распределения представляет собой отношение концентраций (активностей) америция в органической и водной фазах.

$$D = \frac{[\text{SAm}(\text{NO}_3)_2 \text{Eu}(\text{NO}_3)_4]_{(o)}}{[\text{Am}]_{\text{нач}} - [\text{SAm}(\text{NO}_3)_2 \text{Eu}(\text{NO}_3)_4]_{(o)}}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & [\text{Am}(\text{NO}_3^-)_2]_{(в)} = \\ & = \{[\text{Am}]_{\text{нач}} - [\text{SAm}(\text{NO}_3)_2 \text{Eu}(\text{NO}_3)_4]_{(o)}\} \times \\ & \times (1 + \sum \Pi \beta_i [\text{NO}_3^-]^i), \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\beta_i$  и  $\beta_j$  – константы устойчивости соответствующих комплексов америция и европия. Поскольку концентрация нитрат-иона постоянна, можно считать, что значения

$$(1 + \sum \Pi \beta_i [\text{NO}_3^-]^i) = a \text{ и } (1 + \sum \Pi \beta_j [\text{NO}_3^-]^j) = b$$

мало изменяются в условиях эксперимента, и тогда выражение для  $D_{\text{Am}}$  будет иметь следующий вид:

$$D_{\text{Am}} = \frac{K_{\text{экс}} [\text{Eu}]_{\text{нач}} \cdot b \cdot [\text{S}]}{a}. \quad (20)$$

Из уравнения следует, что коэффициент распределения америция зависит от начальной концентрации европия (и гадолиния) в исследуемых экстракционных системах.

В заключение хотим отметить, что взаимное влияние элементов при совместной экстракции металлов – явление общее для экстракционных систем с разными механизмами экстракции и экстрагентами различных классов [5, 13, 14] и его необходимо учитывать при разделении химических элементов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moyer B.A., Deng Z.I., Sachleben A. // Solv. Extr. Ion Exch. 1997. **15**. P. 791.
2. Talanova G.G., Elkarim N.S.A., Hanes R.E. et al. // Anal. Chem. 1999. **71**. P. 672.
3. Абрамов А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 3.
4. Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Радиохимия. 2002. **44**. № 1. С. 18.
5. Абрамов А.А. Дис. ... докт. хим. наук. М., 2002.
6. Абрамов А.А., Елисеева О.В., Иофа Б.З. // Радиохимия. 1998. **40**. № 4. С. 292.
7. Mao J., Jin Z., Ni J. // Polihedron. 1994. **13**. N 2. P. 313.
8. Zhiqing Ho, Laurence K., Miller D.O. // Chem. Commun. 2001. P. 1170.
9. Rajendiran T., Kahn Ol., Golhen S. et al. // Inorganic Chemistry. 1998. **37**. P. 5693.
10. Fernander-Fernander M., Bastida R., Maciaac A. et al. // Inorganic Chemistry. 2006. **45**. P. 1169
11. Химическая энциклопедия. М., 1988. Т. 1. 1990. Т. 2.
12. Чоптин Г., Келли Д., Вард Э. / Химия экстракции. М., 1971. С. 41
13. Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50**. С. 303.
14. Абрамов А.А., Галуниев Е.В., Иофа Б.З. // Mendeleev Communication. 2002. С. 240.
15. Абрамов А.А., Галуниев Е.В., Федосеев В.М. / The Third Russian- Japanese Seminar on Technetium. Dubna. 2002. P. 28.

Поступила в редакцию 19.03.09

## INTERFERENCE OF ELEMENTS AT EXTRACTION BY MACROCYCLIC EXTRACTANTS

A.A. Abramov, O.V. Dubovaya, S.V. Volkova

(Department of radiochemistry)

**Extraction of cations of some alkali and alkali-earth metals as well as Pb(II), Rh (III) and Pd (II) by crown-, thiocrown- and azacrown ethers from picric and nitric acid solutions was studied. At extraction of metal cations by macrocyclic extractants in polar solvents, an interference of these cations on the extraction of each other is observed. Reasons of this phenomenon were disclosed, and the mechanism of extraction suppression of microcomponent by macrocomponent was assumed. It is shown for the first time that during simultaneous extraction of Am(III) and Eu(III) by calixarenes their co-extraction takes place. The latter results in a good extraction of Am(III) from nitric acid solutions. We made a hypothesis on the formation of mixed nitrate complex of americium and europium that is effectively extracted by calixarenes in the organic.**

**Key words:** extraction, macrocyclic extractants, radionuclides, co-extraction.

**Сведения об авторах:** Абрамов Александр Афанасьевич – профессор кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (aaa@radio.chem.msu.ru); Дубовая Ольга Валериевна – ст. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ; Волкова Светлана Владимировна – науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ.