

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

В. С. ШМИДТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ РУТЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ
ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
В. Д. НИКОЛЬСКИЙ.

Москва — 1958 г.

Радиорутений, образующийся при делении ядер тяжелых элементов, является источником значительной части β - и γ -активности облученного ядерного горючего, поступающего на химическую переработку. Это связано с тем, что два из пяти изотопов рутения, образующихся при делении, являются относительно долгоживущими и образуются с большими выходами. Периоды полураспада Ru-103 и Ru-106 равны соответственно 40 и 280 дней, выходы при делении 2,85 и 0,38%. Поэтому при переработке облученного ядерного горючего очистка от радиорутения представляет важную задачу.

Однако, при экстракционной очистке, которая является наиболее широко применяемым в настоящее время способом переработки ядерного горючего, рутений сравнительно плохо отделяется от урана и плутония, в значительной степени экстрагируясь вместе с ними органическими растворителями. При использовании растворителей типа эфиров и кетонов значительная часть активности, остающейся в уране, обусловлена присутствием радиорутения. Вместе с тем механизм экстракции радиорутения и причины, порождающие его повышенную экстракцию, не были выяснены. Неясна была не только химическая природа соединений радиорутения, экстрагирующихся из производственных растворов, но вообще отсутствовали какие-либо данные об экстракции различных соединений рутения из азотнокислых растворов и о свойствах соединений рутения, содержащихся в таких растворах.

В настоящей работе рассмотрена способность ряда соединений рутения экстрагироваться органическими растворителями, причем основное внимание уделено исследованию экстракции нитрозонитратов рутения и равновесий, влияющих на их экстракцию.

В качестве экстрагентов использовались наиболее широко описанные в литературе растворители: диэтиловый эфир и смеси трибутилфосфата (ТБФ) с предельными углеводородами. Растворы соединений рутения готовились как с использованием весовых количеств неактивного рутения, так и с приме-

нением радиоизотопа Ru-106 почти без носителя. В отличие от многих других радиоизотопов, химическая форма и поведение которых полностью определяется составом исследуемого раствора, для рутения большое значение имеет химическая форма радиоизотопа к моменту внесения его в исследуемый раствор.

Нами произведено изучение и сопоставление способности экстрагироваться ряда соединений рутения, существование которых вероятно в азотнокислых растворах облученного урана (RuO_4 , нитрата Ru (IV) и нитрозонитратов). Установлено, что RuO_4 способен хорошо экстрагироваться рассмотренными растворителями, однако быстро восстанавливается ими до соединений, не способных экстрагироваться и переходящих обратно в водную фазу. Нитрат четырехвалентного рутения также практически не извлекается диэтиловым эфиром и ТБФ. Соединения же, получаемые при обработке азотнокислых растворов RuO_4 или нитрата четырехвалентного рутения окислами азота, нитрозонитраты рутения, хорошо экстрагируются диэтиловым эфиром и растворами ТБФ в предельных углеводородах.

Экстракция рутения, взятого в виде нитрозонитратного раствора, резко снижается лишь при кислотностях, близких к нулю, что характерно также и для радиорутения, находящегося в азотнокислых растворах облученного урана. Это позволило предположить, что нитрозонитраты рутения и являются теми соединениями, в виде которых радиорутений экстрагируется из азотнокислых растворов облученного урана. Такое предположение находилось также в соответствии с указанием О. Е. Звягинцева (1954 г.) о том, что нитрозосоединения рутения, по-видимому, содержатся в азотнокислых растворах облученного урана, в которых они должны образоваться в связи с обильным выделением окислов азота при растворении металлического урана. Поэтому основное внимание в настоящей работе было уделено изучению экстракции и свойств нитрозонитратов рутения.

Растворы неактивных, а также меченых радиоизотопом Ru-106 нитрозонитратов рутения готовились путем пропускания окислов азота через растворы RuO_4 в азотной кислоте. В литературе имелись указания о получении таким способом нитрозонитратов рутения различной валентности в зависимости от концентрации HNO_3 . Поэтому приготовление нитрозонитратов из RuO_4 производилось как в 12n HNO_3 , так и в 1n HNO_3 . Кроме этого были приготовлены также растворы нитрозонитратов рутения путем кипячения хлорида рутения с большим избытком 12n HNO_3 в присутствии окислов азота.

При экстракции было обнаружено, что во всех полученных растворах нитрозонитратов наряду с хорошо извлекающимися соединениями рутения содержатся соединения, плохо экстрагирующиеся, а также практически не извлекающиеся органическими растворителями. При этом хорошо экстрагирующиеся соединения способны переходить в плохо экстрагирующиеся и обратно. Относительное содержание хорошо извлекающихся соединений повышается при повышении кислотности (HNO_3), и снижается при снижении кислотности, причем взаимные переходы этих соединений происходят медленно по сравнению с принятой в данной работе продолжительностью процессов экстракции.

Экстракция с использованием меченых соединений рутения производилась следующим образом. В азотнокислый раствор заданного состава вносилась небольшая порция (0,01 мл на 3 мл раствора) исходного активного раствора меченых соединений рутения, приготовленных, как описано выше, и непосредственно после этого производилась экстракция. Общая продолжительность процесса экстракции (смешения и разделения фаз) не превышала 5 минут. От обеих фаз отбирались пробы по 0,2 мл и коэффициент распределения определялся как отношение их β -активностей. Ряд опытов был проведен при отношении объемов фаз 1:1. При этом было установлено, что если Ru-106 вносится в водную фазу в виде исходных растворов, полученных действием окислов азота на RuO_4 в 12н HNO_3 или на RuCl_3 в избытке 12н HNO_3 , то при одинаковых условиях экстракции коэффициенты распределения Ru оказываются одинаковыми независимо от пути получения исходного раствора меченых нитрозонитратов. Это служило указанием на одинаковую природу и соотношение нитрозосоединений в этих исходных растворах. Коэффициенты же распределения Ru-106, внесенного в водную фазу в виде раствора, полученного путем обработки RuO_4 окислами азота в 2н HNO_3 , оказались иными. Вместе с тем, если исходные растворы меченых нитрозонитратов рутения внесены в водную фазу за 2 суток до проведения экстракции, коэффициенты распределения рутения, внесенного из любого из 3-х исходных растворов, оказались одинаковыми.

Такой результат может быть объяснен, если принять, что во всех 3-х, полученных различными путями исходных растворах, содержатся одни и те же соединения рутения, но в растворе, полученном в 2н HNO_3 , содержание способных экстрагироваться соединений ниже чем в 2-х других растворах, вследствие его более низкой кислотности. Если же соединения, внесенные

с исходными растворами, уравниваются перед экстракцией в водных фазах одинаковой кислотности, то в них устанавливается одинаковое соотношение концентраций различных соединений, что проявляется в равенстве коэффициентов распределения.

Для выяснения природы отдельных соединений, содержащихся в нитрозонитратных растворах, были приготовлены такие растворы неактивного рутения тремя описанными способами. Каждый из растворов упаривался до состояния пасты. Пастообразные продукты обрабатывались диэтиловым и дибутиловым эфирами с целью извлечения растворимых в них соединений. Фракции, нерастворившиеся в диэтиловом эфире, анализировались на содержание Ru, NO₃ и на общее содержание азота (N_{общ.}). Из растворов в диэтиловом эфире при упаривании выделялись кристаллы умеренно растворимых соединений, которые также анализировались на содержание Ru, NO₃ и N_{общ.} Наиболее хорошо растворимые фракции выделялись в виде пастообразных продуктов при разбавлении растворов в дибутиловом эфире неполярными растворителями. Полученные вещества сушили под вакуумом и также анализировались на Ru, NO₃ и N_{общ.} Получено, что отношение [Ru]: [NO₃]: [N_{общ.}] одинаково для фракций с одинаковой растворимостью в органических растворителях и с одинаковой экстракционной способностью, независимо от того, каким способом получены исходные нитрозонитратные растворы. Во всех соединениях отношение [Ru]: [N_{общ.}·NO₃] ≈ 1 : 1, т. е. все они содержат по одной NO — группе на атом рутения. Для нерастворимых в диэтиловом эфире и неэкстрагирующихся соединений отношение [Ru]: [NO₃] ≈ 1 : 1, для умеренно растворимых, слабо экстрагирующихся — [NO₃]: [Ru] ≈ 2 : 1. В наиболее растворимых фракциях отношение [NO₃]: [Ru] ≈ 2,8 : 1, т. е. они по-видимому представляли смесь соединений с отношениями [NO₃]: [Ru], равными 2 : 1 и 3 : 1. Взаимные превращения полученных соединений протекают относительно медленно. Из этого следует, что группы NO₃, вероятно, находятся во внутренней сфере нитрозосоединений рутения. Измерения магнитной восприимчивости показали, что все полученные соединения диамагнитны. Ввиду того, что диамагнетизм рядом авторов считается признаком трехвалентности рутения в нитрозосоединениях, а также учитывая что координационное число рутения равно шести, нами сделан вывод, что выделенным соединениям, по-видимому, отвечают формулы: [Ru NO (NO₃)₃ (H₂O)₂], [Ru NO (NO₃)₂ OH (H₂O)₂] и [Ru NO (NO₃) (OH)₂ (H₂O)₂].

В работе показано, что в растворах нитрозонитратов содержится несколько соединений рутения, различающихся по способности экстрагироваться, причем за принятое время экстракции не успевают произойти заметных превращений одних соединений в другие. Поэтому измеряемый коэффициент распределения рутения, E , зависит не только от состава водной и органической фаз, но также и от соотношения их объемов и от соотношения концентраций разных соединений в исходном растворе меченых нитрозонитратов рутения. Обозначим коэффициенты распределения $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ и $\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$ соответственно k_1 , k_2 и k_3 , а относительные содержания этих соединений в исходном растворе f_1 , f_2 и f_3 . Тогда, при отсутствии заметных изменений f_1 , f_2 и f_3 за время экстракции, E выразится уравнением

$$E = \frac{\frac{k_1 f_1}{pk_1 + 1} + \frac{k_2 f_2}{pk_2 + 1} + \frac{k_3 f_3}{pk_3 + 1}}{\frac{f_1}{pk_1 + 1} + \frac{f_2}{pk_2 + 1} + \frac{f_3}{pk_3 + 1}}, \quad (1)$$

где p — отношение объема органической фазы к объему водной фазы.

Если $p = 1$, это уравнение принимает вид

$$E_1 = \frac{\frac{k_1 f_1}{k_1 + 1} + \frac{k_2 f_2}{k_2 + 1} + \frac{k_3 f_3}{k_3 + 1}}{\frac{f_1}{k_1 + 1} + \frac{f_2}{k_2 + 1} + \frac{f_3}{k_3 + 1}} \quad (2)$$

Для получения сопоставимых результатов во всех опытах по изучению зависимости E от состава водной и органической фаз применялся один и тот же исходный раствор меченых нитрозонитратов, который вносился в водную фазу непосредственно перед экстракцией. Экстракция производилась за возможно короткий промежуток времени (< 5 мин.). Ряд опытов был проведен при $p = 1$. При этом установлено, что при экстракции диэтиловым эфиром E_1 растет с увеличением кислотности и резко падает при кислотности близкой к нулю; коэффициент распределения увеличивается также при добавлении в водную фазу высаливателей: нитратов кальция, уранила и др.; нитрат аммония снижает экстракцию рутения.

В отличие от того, что наблюдалось при экстракции диэтиловым эфиром, при экстракции ТБФ коэффициенты распреде-

ления растут с повышением кислотности только при самых низких кислотностях. При 0,15—0,20н HNO_3 имеет место максимум, при дальнейшем повышении кислотности E_1 снижается.

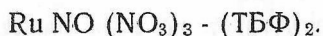
Рассмотрение зависимости E_1 от состава водной и органической фаз не позволяет сделать каких-либо количественных выводов о механизме экстракции нитрозотринитрата рутения, так как E_1 связан с k_1 , коэффициентом распределения этого соединения, сложной зависимостью (2). Эта зависимость, однако, может быть значительно упрощена, если проводить экстракцию при p , близком к нулю.* Тогда уравнение (1) принимает вид

$$E_0 = k_1 f_1 + k_2 f_2 + k_3 f_3 \quad (3)$$

k_3 — величина близкая к нулю, а $k_2 f_2$ весьма мала по сравнению с $k_1 f_1$, если используется исходный раствор меченых нитрозонитратов, выдержанный в 12 н HNO_3 . Поэтому с достаточной степенью точности можно принять, что

$$E_0 = k_1 f_1 \quad (4)$$

В этом случае измеряемый коэффициент распределения, E_0 , пропорционален k_1 и зависимость E_0 от условий в водном растворе такова же как и зависимость k_1 . Поэтому изучение зависимости E_0 от состава водной и органической фаз позволяет сделать выводы о механизме экстракции нитрозотринитрата рутения. На рис. 1 приведена зависимость $\lg E_0$ от $\lg [S]$, где $[S]$ — содержание свободного ТБФ в экстрагенте. Как видно из рисунка, эта зависимость имеет характер прямой линии с наклоном равным 2. Это указывает на то, что экстракция нитрозотринитрата рутения связана с образованием дисольвата



Зависимость E_0 , а следовательно и k_1 , от кислотности при экстракции ТБФ характеризуется максимумом при кислотности 0,1 — 0,2 н HNO_3 (рис. 2). Результаты, приведенные на рис. 1, позволяют объяснить ход кривой рис. 2. По данным, полученным В. В. Фоминым и Е. П. Майоровой, экстракция азотной кислоты ТБФ в виде $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$ определяется уравнением

$$\frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{T}]}{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-][\text{T}]} = 0,2 \quad (5)$$

*) Подобный результат может быть достигнут также при быстром уравнивании экстрагента с несколькими последовательными порциями водной фазы, большого объема.

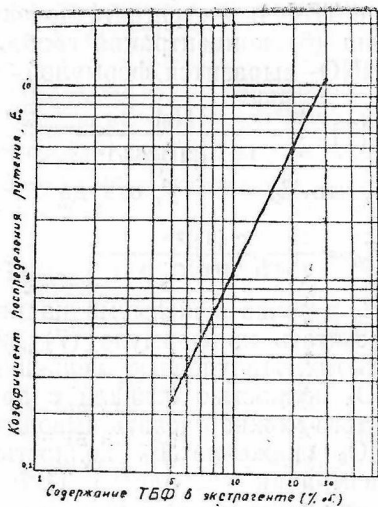


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения R_d от концентрации ТБФ в экстрагенте (% об.).

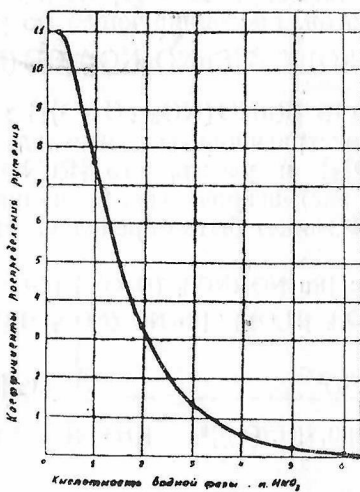


Рис. 2. Зависимость E_0 от кислотности водной фазы при экстракции 30% раствором ТБФ.

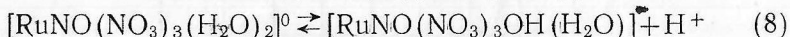
Если содержание ТБФ в экстрагенте до экстракции равно $[T_0]$, то из уравнения (5) концентрация свободного ТБФ, $[T]$, после экстракции HNO_3 выразится формулой

$$[T] = \frac{[T_0]}{1 + 0,2[\text{HNO}_3]^2} \quad (6)$$

Из рис. 1 видно, что $E_0 = c [T]^2$, откуда

$$E_0 = \frac{c [T_0]^2}{\{1 + 0,2[\text{HNO}_3]^2\}^2} \quad (7)$$

Приняв значение E_0 в точке максимума на кривой рис. 2 за основу, можно рассчитать по формуле (7) значение E_0 при различных кислотностях. Полученные величины для кислотностей $> 0,2$ н HNO_3 полностью совпали с приведенными на кривой рис. 2. Из этого можно сделать вывод, что при кислотностях $> 0,2$ н HNO_3 снижение E_0 полностью обусловлено уменьшением концентрации свободного ТБФ в экстрагенте, вследствие связывания азотной кислотой. Заметный рост E_0 и k_1 наблюдался только при повышении кислотности до 0,10—0,15 н HNO_3 . Такое поведение характерно для кислот с весьма низкими константами диссоциации. Эти, а также опубликованные в литературе данные, указывают, что $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ является аквокислотой, диссоциирующей по уравнению



Если принять, что $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ является соединением, способным экстрагироваться, переходя в дисольват $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_2]$, и учесть, что $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}(\text{OH})]^-$ как ион, не может экстрагироваться, величина E_0 для экстракции раствором ТБФ может быть определена уравнением

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{c_1 [\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] (T)^2}{[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] + [\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}(\text{OH})^-]} = \\ &= \frac{c_1 (T_0)^2}{\left\{1 + \frac{K_{\text{ион}}}{[\text{H}^+]}\right\} \{1 + 0,2(\text{HNO}_3)^2\}^2} = \frac{c_2 [\text{H}^+]}{\{[\text{H}^+] + K_{\text{ион}}\} \{1 + 0,2[\text{H}^+]^2\}^2}, \quad (9) \end{aligned}$$

где c_1 и c_2 для данного экстрагента постоянные, а $K_{\text{ион}}$ — константа диссоциации $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ по уравнению (8). Прологарифмировав и продифференцировав обе стороны урав-

нения (9) и приравняв $\frac{\partial \lg E_0}{\partial (H^+)}$ нулю, получаем условие максимума для E_0

$$K_{\text{ион}} = 0,8 \{ [H^+]_{\text{max}} \}^3, \quad (10)$$

откуда получаем $K_{\text{ион}} \approx 6 \cdot 10^{-3}$, что близко к значению, приведенному в литературе.

Зависимость E_0 от кислотности при экстракции диэтиловым эфиром приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, наблюдается

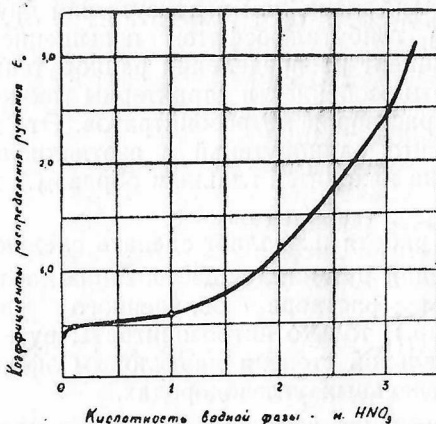


Рис. 3. Зависимость E_0 от кислотности водной фазы при экстракции диэтиловым эфиром.

ся резкий рост E_0 при кислотностях ниже 0,2 н. В интервале кислотности от 0,2 до 1 н величина E_0 почти постоянна. Это, вероятно, объясняется тем, что в данном интервале кислотностей основным экстрагирующимся соединением является $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$, диссоциация которого подавляется при кислотностях до 0,1—0,2 н HNO_3 . Заметное увеличение E_0 при кислотностях > 1 н HNO_3 может быть объяснено образованием при этих кислотностях более экстракционноспособных соединений, например $H[RuNO(NO_3)_4(H_2O)]$ и т. п.

Сопоставление изученных свойств нитрозонитратов рутения со свойствами радиорутения, находящегося в азотнокислых растворах облученного урана, позволяет установить значительное

сходство в их поведении. Известно, что радиорутений в указанных растворах находится в виде нескольких форм, различающихся по способности экстрагироваться, причем выдерживание растворов при низкой кислотности увеличивает относительное содержание неэкстрагирующихся соединений. Переход хорошо экстрагирующейся формы радиорутения в органический раствор заметно снижается лишь при кислотностях, близких к нулю. Зависимость коэффициентов распределения радиорутения от содержания нитратов в водной фазе выражается законом Сеченова, что указывает на отсутствие диссоциации этих соединений радиорутения с отщеплением NO_3 -ионов. В присутствии нитрата аммония коэффициенты распределения радиорутения значительно ниже, чем в присутствии других нитратов. При экстракции трибутилфосфатом повышение кислотности снижает коэффициент распределения радиорутения. Как показано выше, все эти особенности характерны также для экстракции рутения из растворов нитрозонитратов. Это подтверждает предположение, что радиорутений в азотнокислых растворах облученного урана находится главным образом в виде нитрозонитратов.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Из соединений рутения, существование которых вероятно в азотнокислом растворе облученного урана (RuO_4 , $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ и др.), только нитрозонитраты рутения экстрагируются в значительной степени диэтиловым эфиром и растворами ТБФ в предельных углеводородах.

2. При равновесии в азотнокислых растворах существуют три нитрозонитрата $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ и $\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$. Первое из этих соединений заметно экстрагируется рассмотренными растворителями, второе — слабее, третье практически не экстрагируется.

3. Соотношение концентраций $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ и двух других соединений, являющихся продуктами его гидролиза, при равновесии определяется кислотностью раствора. Равновесие между этими соединениями при комнатной температуре устанавливается значительно медленнее, чем равновесие процесса их экстракции.

4. В получаемых различными путями нитрозонитратах рутений по-видимому трехвалентен. Показана идентичность нитрозонитратов, получаемых при действии окислов азота на растворы RuO_4 как в 2 н HNO_3 так и в 12 н HNO_3 . Показана также идентичность нитрозонитратов, получаемых при действии окис-

лов азота на азотнокислые растворы RuO_4 и на растворы хлорида рутения в избытке азотной кислоты.

5. Экстракция рутения, находящегося в виде нитрозонитратов, из азотнокислого раствора диэтиловым эфиром резко возрастает с увеличением кислотности. При снижении кислотности до значений, близких к нулю, экстракция практически не имеет места.

6. Коэффициент распределения нитрозонитратов рутения между HNO_3 и диэтиловым эфиром резко возрастает при добавлении высаливателей — нитратов кальция и т. п. Присутствие в водном растворе нитрата аммония снижает экстракцию рутения диэтиловым эфиром.

7. При экстракции трибутилфосфатом коэффициенты распределения рутения, находящегося в виде смеси нитрозонитратов, изменяются пропорционально коэффициентам распределения $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, если отношения объема органической фазы к объему водной фазы близки к нулю. Поэтому измерение коэффициентов распределения рутения при $n \rightarrow 0$ позволяет изучить влияние ряда условий на экстракцию $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$.

8. При экстракции трибутилфосфатом коэффициент распределения нитрозотринитрата рутения пропорционален квадрату концентрации свободного ТБФ в разбавителе. Вследствие связывания ТБФ азотной кислотой, при повышении кислотности выше 0,2 н HNO_3 коэффициенты распределения нитрозотринитрата рутения заметно снижаются. Присутствие в водной фазе высаливателей, увеличивающих экстракцию азотной кислоты, дополнительно снижает экстракцию рутения.

9. Экстракция микроколичеств рутения трибутилфосфатом значительно снижается в присутствии нитрата уранила, который связывает ТБФ и, таким образом, снижает концентрацию последнего в органическом растворе.

10. Свойства нитрозонитратов, перечисленные в пп. 2—9, совпадают со свойствами соединений радиорутения, находящихся в азотнокислых растворах облученного урана. Это позволяет сделать вывод, что нитрозонитраты рутения являются теми соединениями рутения, которые находятся в этих растворах.

11. Количественные закономерности, наблюдаемые при экстракции нитрозонитратов трибутилфосфатом, находят объяснение на основании следующего механизма; основное экстраги-

руемое соединение $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_2$; равновесие, определяющее коэффициент распределения нитрозотринитрата:
$$[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}(\text{OH})]^- + \text{H}^+ + 2\text{ТБФ} \rightleftharpoons [\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{ТБФ})_2]^0 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

12. При экстракции диэтиловым эфиром наблюдаются зависимости, указывающие на то, что экстрагирующимися соединениями здесь являются $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$,

$\text{H}[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_4\text{H}_2\text{O}]$ и т. д.