

С 4136
К-687

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



2060/2-73

4/VI-73

6 - 7016

Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ

ГИДРОЛИЗА ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

IV. Область сорбционной однородности микроколичеств
америция (III)

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

6 - 7016

Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ

ГИДРОЛИЗА ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

IV. Область сорбционной однородности микроколичеств
америция (III)

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Критический анализ широко распространенных в литературе критериев отсутствия гидролиза микрокомпонента в сорбционных системах, проведенный в работах /1-3/, показал, что эти критерии либо являются результатом необоснованного расширения границ качественных рекомендаций Шуберта /4/, либо не обладают достаточными признаками общности. Это означает, что приводимые в литературе без доказательства равенства

$$\frac{\partial^2 \bar{\epsilon}}{\partial [m]^2} = \frac{\partial Kd}{\partial [m]} = 0 \quad /1/$$

и

$$\frac{\partial Kd}{\partial pH} = 0 \quad /2/$$

не являются критерием отсутствия гидролиза /протолиза/ и полимеризации микрокомпонента. Здесь $\bar{\epsilon} = Kd \cdot [m]$, $\bar{\epsilon}$ - коэффициент брутто-сорбции радиоизотопа /1/, Kd - коэффициент распределения радиоизотопа между раствором и катионообменником, $[m]$ - отношение массы сорбента к объему раствора /мг/л/.

Этими же авторами /1-3/ показано, что угловой коэффициент линейной зависимости $lg \bar{\epsilon} - lg [m]$ равен единице при любом сортовом составе микрокомпонента, что следует с очевидностью из уравнения изотермы $\bar{\epsilon} - pH$

$$\bar{\epsilon} = \frac{h^{\mu} \sum_1^n K_i b_i}{\sum_1^n b_i h^{(n-i)}}, \quad /3/$$

так как $K_i = K_i^* [m]$, то $\bar{\epsilon} = [m] \cdot Kd$,

/4/

где

$$Kd = \frac{h^\mu \cdot \sum_i^m K_i^* \cdot b_i}{\sum_i b_i \cdot h^{(n-i)}} \neq f([m]).$$

Следовательно,

$$p = \frac{\partial \lg \bar{\epsilon}}{\partial \lg [m]} = 1. \quad /5/$$

Здесь h - концентрация водородных ионов в растворе, μ - максимальный заряд отрицательно заряженного гидрооксокомплекса, m - максимальный положительный заряд аквакомплекса, K_i и K_i^* - сорбционные константы i -го сорта микрокомпонента, b_i - общая константа протолиза аквакомплекса.

Выполнение условия /5/ служит признаком установления равновесия между сортами микрокомпонента за время сорбционного равновесия.

Как известно, деоляционные и деоксоляционные процессы протекают крайне медленно; если при этом принять вклад межсортовой связи пренебрежимо малым, то подобные системы можно описать также следующим способом /1-3/. При $pH = const$

$$\bar{\epsilon} = [m] \sum_i^n \frac{K_i}{1 + H_i}, \quad /6/$$

где

$$H_i = \sum_{j \neq i}^n \left(\frac{\tau_j}{\tau_i} \cdot \frac{1 + K_j [m]}{1 + K_i [m]} \right)$$

/здесь τ_i - доля i -го сорта в системе/. Если в растворе присутствует единственный сорт (Me_{aq}^{m+}), то $H_i = 0$ и $p = 1$. Если же микрокомпонент представлен набором сортов любого происхождения, то величина p может быть только меньше единицы.

Таким образом, анализ изотерм сорбции в системах с переменной массой сорбента может дать сведения о состоянии микрокомпонента сорбата /2/ и позволяет решить вопрос об установлении равновесия между сортами микрокомпонента за время опыта. Задача исследования сводится к прослеживанию связи углового коэффициента изотерм $\lg \bar{\epsilon} - \lg [m]$ с pH раствора. Нужно отметить, что угловой коэффициент касательной к левой ветви $\lg \bar{\epsilon} - pH$ изотермы равен формальному заряду иона микрокомпонента в акте обмена лишь при условии $\alpha = 1$, где α - степень ионизации функциональных групп ионита /1/.

Этим методом авторы указанных работ показали, что гидролиз микроколичеств иттрия $/10^{-11} M /$ в растворах хлорной кислоты начинается при $pH \approx 0,5$, а не при $pH \geq 5,5$, как это следует из ряда работ /5,6/, и является крайне медленным процессом.

Нами ранее методом распределительной хроматографии было показано, что гидролиз америция и кюрия $/10^{-10} - 10^{-6} M /$ начинается при $pH = 0,5 - 1,0$ /7,8/. В этих же работах были сделаны некоторые выводы о составе находящихся в изученной системе гидрооксокомплексов, высказаны предположения о возможном механизме гидролиза америция и кюрия, который оказался неодинаковым в растворах чистых кислот и в присутствии различных электролитов $/Li^+, NH_4^+, N_4^+, K^+, NO_3^- /$ при ионной силе $\mu = 0,1 - 1,0$. Эти результаты противоречат большинству опубликованных данных по гидролизу америция и кюрия /6,14-18/, pH начала гидролиза которых, как и в случае иттрия, предполагается равным $\geq 5,5$.

Настоящая работа посвящена изучению гидролиза америция описанным выше методом адсорбции на катионите.

Экспериментальная часть

На основании выводов, сделанных в работе /1/, в качестве сорбента использовался сильнокислый сульфокатионит Дау-экс 50 x 4 в соответствующей форме $/\alpha = 1 /$ в исследуемой области pH . Рабочие растворы $^{241}Am /10^{-6} M /$ с нужным значением pH готовили на воде, дважды дистиллированной в тefлоновой аппаратуре, добавлением определенного количества $HClO_4$ /х.ч./ и выдерживали перед опытом 20 часов. Объем раствора равнялся 50 мл. Точное значение pH устанавливали измерением кислотности аликвотной части раствора до и после опытов на pH -метре "Радиометр" /Дания/ с точностью $\pm 0,01$ ед. pH . Время перемешивания растворов со смолой было принято равным 20 часам, т.к. оно соответствовало времени, необходимому для работы с минимальной навеской смолы /10 мг/. По данным радиометрирования $/\alpha$ - и γ -счет/ определялись коэффициенты брутто-распределения и коэффициенты распределения (Kd) америция между раствором и смолой:

$$\bar{\epsilon} = \frac{A_{исх.} - A_p}{A_p}$$

$A_{исх.}$ - исходная активность раствора, A_p - равновесная активность раствора после опыта;

$$Kd = \frac{A_{\text{смоли}}}{A_p}$$

При $pH > 2,5$ учитывались потери америция на стенках пробирок:

$$\bar{\epsilon} = \frac{A_{\text{исх.}} - A_{\text{ст.}} - A_p}{A_p}$$

Основным источником ошибок при определении $\bar{\epsilon}$ и Kd является радиометрирование. Поэтому для определения $\bar{\epsilon}$ с достаточной точностью в области максимального поглощения микрокомпонента измерение проб проводили в течение времени, наиболее удовлетворяющего условиям, при которых ошибка $\sigma_{\bar{\epsilon}}$ минимальна.

$$t_{A_p} / t_{A_{\text{исх.}}} = \sqrt{\frac{A_{\text{исх.}}}{A_p}} \quad /7/$$

Результаты и обсуждение

Результаты эксперимента представлены на рис. 1-4. На рис. 2 приведены данные обработки зависимостей $lg \bar{\epsilon} - lg [m]$, полученных сечением кривых рис. 1 при различных значениях pH . Из этого рисунка видно, что $p = \frac{\partial lg \bar{\epsilon}}{\partial lg pH} = 1$ лишь до $pH \approx 0,4$. При дальнейшем повышении pH величина p монотонно уменьшается. На основании закономерностей, указанных в вводной части, можно заключить, что микроколичества америция $/10^{-6} M /$ в растворах хлорной кислоты существуют в виде гидратированного трехзарядного катиона практически лишь до $pH \approx 0,4$. При больших значениях pH процесс гидролиза приводит к сорбционной неоднородности америция ($p < 1$). К аналогичному выводу приводит и представление данных в виде зависимости $lg Kd - pH$ /рис. 3 и 4/. Величина $lg Kd$ совпадает при этом для разных значений $[m]$ лишь до $pH \approx 0,3 - 0,4$. /Данные, представленные на рис. 3 и 4, получены на образцах смолы, значительно отличающихся влажностью и временем выпуска/. Наклон правой части изотерм показывает число несорбирующихся /или число отрицательно заряженных в подвижной модели/ форм /1,2/.

Эти данные в общем соответствуют полученным нами ранее результатам по гидролизу Am и Cm /7,8/. В этих же

работах было отмечено различное влияние на гидролиз америция катионов Li^+ , Na^+ , NH_4^+ и K^+ . Это влияние проявляется уже при низких концентрациях фонового электролита $/10^{-2} - 10^{-1} M /$. В присутствии ионов Li^+ начало гидролиза сдвигается в сторону повышения pH , а в случае ионов Na^+ и K^+ гидролиз америция начинается при тех же значениях pH , что и в растворах чистых кислот. Было обнаружено, что ион Li^+ при концентрациях его $10^{-2} - 10^{-1} M$ и $pH \leq 1,7$ подавляет образование формы $Am(OH)(NO_3)^+$ и сдвигает равновесие в сторону образования формы $AmNO_3^{2+}$. При этом же pH и $[Li] \geq 10^{-1} M$ в системе присутствует только $AmNO_3^{2+}$. При $pH \geq 4$ катион Li^+ наоборот, сдвигает равновесие в сторону образования ионов $Am(OH)(NO_3)^+$, это влияние увеличивается с увеличением $[Li^+]$ от 10^{-2} до $10^{-1} M$. Ион америция действует так же, но при больших концентрациях, например при $pH \leq 1,7$, гидролиз подавляется полностью только при $[NH_4^+] \geq 1 M$.

Строго говоря, эти данные справедливы только для системы, в которой они получены: бумага /носитель/ - хелатообразователь - кислота ($HClO_4, HNO_3$) - фоновый электролит - америций. Поэтому были поставлены опыты по изучению влияния ионов Li^+ и K^+ на гидролиз америция методом, использованным в данной работе. Если влияние ионов Li^+ и K^+ , описанное выше, является верным и в данной системе /катионит - кислота - фоновый электролит - америций/, то можно ожидать, что введение ионов Li^+ в раствор вызовет увеличение Kd при $pH = 1 - 2$ по сравнению с чистой $HClO_4$ /вследствие подавления гидролиза/ и понижение Kd при $pH \approx 4$ /как следствие начала гидролиза/. Причем это влияние должно быть почти одинаковым при концентрации Li^+ равной, например, $2 \cdot 10^{-1} M$ /гидролиз подавлен полностью/ и $6 \cdot 10^{-2} M$ /гидролиз подавлен на 90% /8/ /.

Результаты опытов /см. рис. 4/ с ионами Li^+ соответствуют этим представлениям. В присутствии ионов K^+ $/6 \cdot 10^{-2} M /$ характер сорбции существенно не отличается от сорбции в растворах чистых кислот. Различное поведение Am в присутствии ионов Li^+ и K^+ нельзя объяснить конкуренцией между этими катионами при сорбции, так как катионы фонового электролита, если и сорбируются, то значительно хуже катионов америция.

Представляется возможным объяснить такое влияние катионов щелочных металлов при их низких концентрациях образованием /до $pH \leq 4$ / внешнесферных комплексов с америцием по меньшей мере в случае катионов лития и аммония. Считается, что в области разбавленных растворов, где справедливо правило ионной силы, внешнесферные ионы различной природы, обладающие одинаковым зарядом, теряют свою индивидуаль-

ность и практически не проявляют различия во влиянии на свойства комплексных ионов. Однако из ряда работ /9-12/ следует, что влияние внешнесферных катионов на устойчивость комплексных ионов начинает проявляться уже при концентрациях $[Me] > 10^{-2} - 10^{-1} M$. /где $Me = Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+$ /.

В случае $Am(OH)(NO_3)^+$ образование внешнесферного комплекса с Li^+ может протекать за счет электростатической связи, возникающей между гидроксильной группой 1-го комплекса и протоном поляризованной воды из гидратной оболочки лития.

Этот процесс может приводить к сдвигу равновесия в сторону образования комплекса $AmNO_3^{2+}$. Подобные эффекты отмечались в литературе /13/.

Различным влиянием ионов щелочных металлов $/10^{-2} M /$ на процесс гидролиза трехвалентных актиноидов и лантаноидов можно легко объяснить противоречивость данных по их гидролизу, полученных различными методами.

Большинство методов для получения количественных данных требует наличия постоянной, часто высокой $\mu > 10^{-2} M /$ ионной силы растворов, что приводит к подавлению гидролиза до $pH \approx 4$. Для методов ионного обмена и, очевидно, экстракции часто не выполняется также условие $\alpha = 1$ в исследуемой области, что сдвигает определяемое начало гидролиза трехвалентных актиноидов и лантаноидов к $pH \approx 4 - 6$ /1-3/. В случае электромиграции определяемое pH начала гидролиза америция в присутствии KNO_3 $/5 \cdot 10^{-3} M /$ равно $2 - 3$ /14, 15/. Опыты по адсорбции из растворов чистых кислот позволяют отнести начало гидролиза америция к $pH = 0,5 - 1,0$ /7, 8/, $pH \approx 2$ /16/, а для иттрия $\approx 0,5 - 0,6$ /1, 2/. Неудивительно в таком случае и различие констант устойчивости первой и второй гидролизных форм америция, определенных различными методами: экстракции /17/, $lgK_1 = 5,92 / \mu = 0,1, Li^+, H^+, ClO_4^- /$, и электромиграции /14, 15/, $lgK_1 = 10,7, lgK_2 = 20,9 / \mu = 5 \cdot 10^{-3} M /$. Для юрия, например, экстракционный метод дает величины $lgK_1 = 6, lgK_2 = 8 / \mu = 0,1 /$ /18/, электромиграционный - $lgK_1 = 10,6, lgK_2 = 18,9 /$ /14/ $\mu = 5 \cdot 10^{-3} M /$. Если считать для америция достоверным значение $lgK_1 = 5,92$ /17/, то образование первого комплекса станет заметным лишь при $pH \geq 6,0$, что практически совпадает с величиной pH начала осаждения гидроокиси америция.

Константы устойчивости первой и второй гидролизных форм, полученные нами ранее методом распределительной хроматографии /8/, совпадают с электромиграционными данными /14, 15/.

Выводы

1. Методом катионообменной сорбции изучен гидролиз америция $/10^{-6} M /$ в растворах чистой $HClO_4$ и в присутствии катионов Li^+ и K^+ .

2. Показано, что гидролиз америция начинается при $pH = 0,4$ и является медленным процессом. Равновесие между гидролизными формами америция, нарушаемое в результате ионообменной сорбции, не восстанавливается в течение более двадцати часов.

3. Различное влияние на гидролиз америция ионов лития и калия при их низкой концентрации $/10^{-2} - 10^{-1} M /$ можно объяснить образованием внешнесферных комплексов.

Литература

1. Н.Д. Бетенков, В.Д. Пузако, Ю.В. Егоров. Радиохимия, 13, 5, 751 /1971/.
2. Н.Д. Бетенков, В.Д. Пузако, Ю.В. Егоров. Радиохимия, 13, 5, 755 /1971/.
3. Н.Д. Бетенков, Ю.В. Егоров, В.Д. Пузако. Радиохимия, 13, 6, 925 /1971/.
4. J. Schubert. J. Phys. Coll. Chem., 52, 3, 340 (1948).
5. G. Biederman, L. Ciavatta. Arkiv for Kemi, 22, 253 (1964).
6. И.Е. Старик. Основы радиохимии, 210, Наука, Л., 1969.
7. Ю.С. Короткин. ОИЯИ, Р6-6404, Дубна, 1972.
8. Ю.С. Короткин. ОИЯИ, Р6-6402, Дубна, 1972.
9. Я.А. Фиалков, В.Б. Спиваковский. ЖНХ, 4, 7, 1501 /1959/.
10. А.М. Васильев, В.И. Проухина. ЖАХ, 6, 218 /1951/.
11. Г. Чоппин, Д. Келли, Э. Вард. Химия экстракции, 41, Атомиздат, М., 1971.
12. A. J. Zielen, J. C. Sullivan. J. Phys. Chem., 66, 1065 (1962).
13. К.А. Бурков, Е.А. Бусько, Л.С. Лилич. ЖНХ, 15, 6, 1601 /1970/.
14. А.Б. Шалинец, А.В. Степанов. Радиохимия, 14, 2, 280 /1972/.
15. M. Bernard, K. Tivadar, C. r. Acad. Sci., C-268, 1, 1 (1969).
16. А.Г. Самарцева. Радиохимия, 11, 5, 502 /1969/.
17. B. Desire, M. Hussonnois, R. Guillaumont. C. R. Acad. Sci., C-269, 448 (1969).
18. R. Guillaumont, C. F. de Miranda, C. R. Acad. Sc., C-268, 140 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел
23 марта 1973 года.

Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента брутто-распределения (\bar{c}) от pH раствора для различных навесок сорбента $l - \bar{v} - m = 10, 50, 100, 200, 300$ мг соответственно, $v = 50$ мл. Время опыта 20 час., $t = 20^\circ C$, $[Am] = 10^{-6} M$.

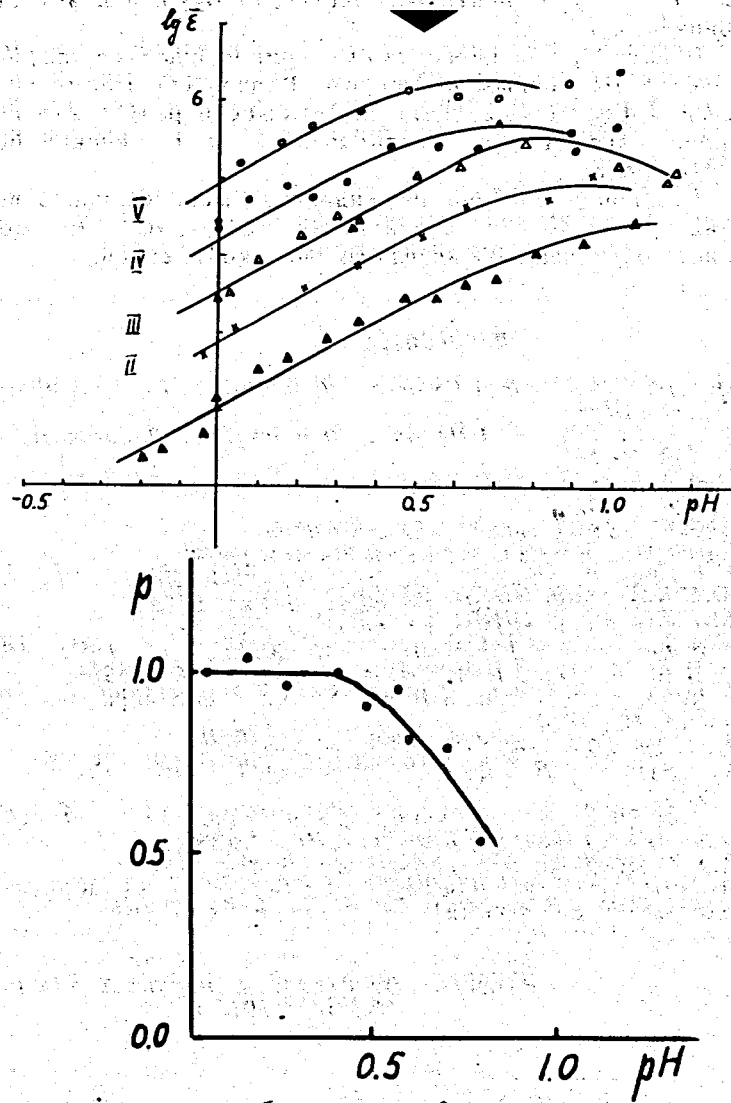


Рис. 2. Влияние pH раствора на величину углового коэффициента зависимостей $\lg \bar{c} - \lg [m]$.

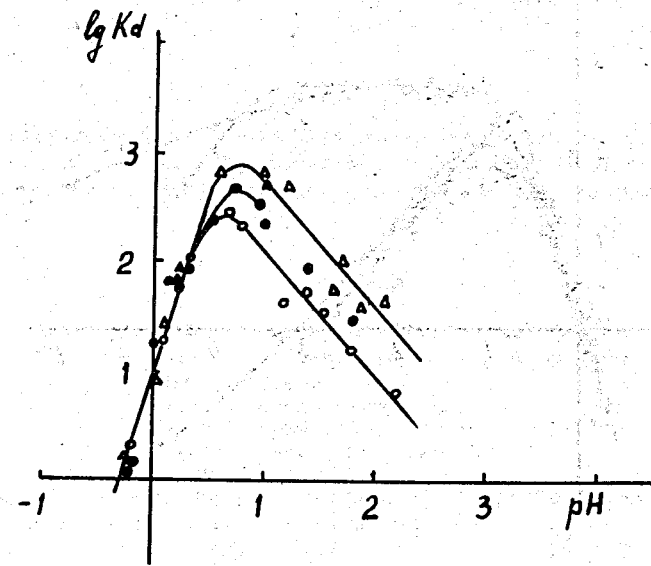


Рис. 3. Зависимость $\lg Kd$ америция от pH раствора для различных навесок сорбента:
 $m = 100$ мг — \circ —
 $m = 200$ мг — \bullet —
 $m = 300$ мг — Δ —
 $v = 50$ мл, время опыта - 20 час., $t = 20^\circ C$, $[Am] = 10^{-6} M$.

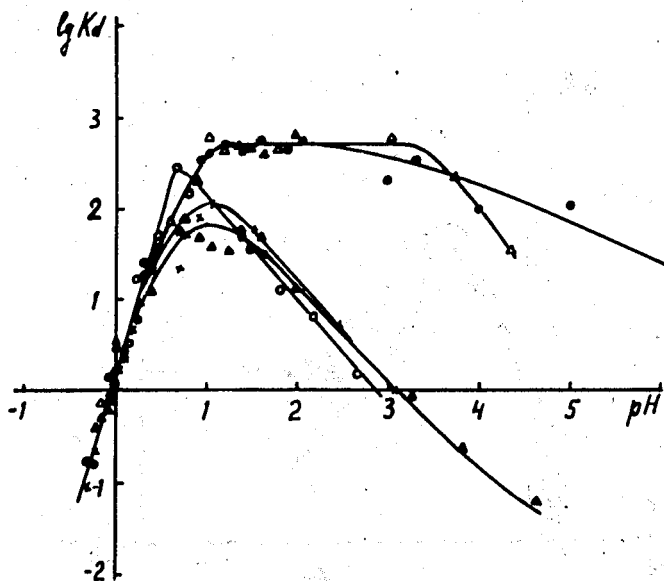


Рис. 4. Зависимость lgK_d америция от pH раствора в присутствии катионов лития и калия.

- $m = 100$ мг сорбента, $HClO_4$,
- △ $m = 100$ мг, $0,2$ М $LiClO_4 + HClO_4$,
- $m = 100$ мг, $0,06$ М $LiClO_4 + HClO_4$,
- ▲ $m = 100$ мг, $0,06$ М $KClO_4 + HClO_4$,
- × $m = 10$ мг, $HClO_4$,

$v = 50$ мл, время опыта - 20 час., $t = 20$ °С, $[Am] = 10^{-6}$ М.