

2/11-73

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 413 Б

К-68

6 - 7017

2493 / 1-73

Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ
ГИДРОЛИЗА ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

v. Гидролиз америция и кюрия
в растворах хлорной кислоты

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

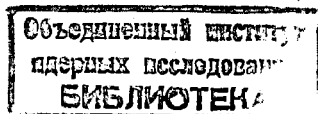
6 - 7017

Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ
ГИДРОЛИЗА ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

у. Гидролиз америция и кюрия
в растворах хлорной кислоты

Направлено в журнал "Радиохимия".



В предыдущих работах данной серии /1-3/ было показано, что гидролиз микроколичеств трехвалентных америция и кюрия начинается при высокой концентрации водородных ионов ($pH \approx 0,5$) и механизм его существенно определяется присутствующим в растворе катионом /лития, натрия, аммония или калия/ уже при концентрации последнего $10^{-2} - 10^{-1} M$.

Анализ изотерм сорбции в системах с переменной массой сорбента позволил определить область существования микроколичеств америция $/10^{-6} M /$ в виде гидратированного трехзарядного катиона в растворах хлорной кислоты /до $pH = 0,4 /^{3/}$. В этой же работе обнаружено, что равновесие между гидролизованнными формами америция, нарушаемое вследствие поглощения катионитом сорбирующихся форм, не восстанавливается полностью за время опыта ≈ 20 часов/. Целью настоящей работы являлось более детальное исследование механизма гидролиза америция и кюрия $/10^{-6} - 10^{-4} M /$ в растворах хлорной кислоты.

Возможность изучения быстрых стадий реакций комплексообразования с помощью экстракции была показана Фрезером /4/ и использована нами при изучении гидролиза методом хроматографии с обращенными фазами.

Экспериментальная часть

Изучение гидролиза проводилось методом распределительной хроматографии с обращенными фазами на бумаге ватман-1, пропитанной $0,1 M$ раствором тетрабутилгипофосфорной кислоты. Основы метода подробно изложены ранее в работах /1,5/. Для опытов использовалась тефлоновая и полиэтиленовая посуда. Растворы кислот получались перегонкой в тефлоновой аппаратуре. Концентрация америция и кюрия менялась от 10^{-6} до $10^{-4} M$. Растворы америция и кюрия в $HClO_4$ готовились следующим образом: элементы сорбировались на катионите из раз-

бавленной $\text{HClO}_4/\text{pH} = 1/3/$, смола промывалась несколькими свободными объемами HClO_4 ($\text{pH} = 1$), после чего Am и Cm десорбировались 4M HClO_4 . Далее америций и кюрий упаривались с 4M HClO_4 , затем с раствором, имеющим соответствующее значение pH . После охлаждения осадок растворялся в кислоте с тем же значением pH и через определенное время наносился на старт хроматограммы. В ряде опытов перед разделением растворы с заданным pH термостатировались некоторое время при температуре 80°C . Растворы с необходимым значением pH получали разбавлением более концентрированной кислоты водой, поэтому pH растворов не превышал величины 6,5. Подобная подготовка растворов вызвана необходимостью не вносить в них посторонние ионы, что может исказить результаты опытов /2,3/.

Элюирование проводилось растворами HClO_4 с соответствующими значениями pH . По результатам, полученным в виде хроматограмм, строились зависимости $R_f = f(\text{pH})$ и $s(\%) = f(\text{pH})$, что позволяло относить пики на хроматограммах к определенным гидролизным формам /1,5/. Здесь R_f - подвижность ионов, а $s(\%)$ - относительная площадь пика на хроматограммах.

Результаты и обсуждение

Данные опытов с америцием $/10^{-6}\text{M}/$ представлены на рис. 1 и 2. Очевидно, что существенное влияние на состояние америция в растворах оказывает характер предварительной обработки этих растворов: время выдержки /рис. 1а, 2а,б/ и температурная обработка /рис. 1б и 2в/.

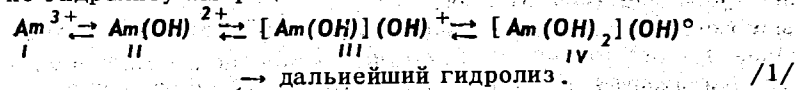
По данным наших работ /1-3/ и работ других авторов /6,7/ форма I /рис. 1 и 2/ является трехзарядным гидратированным ионом америция. Средний заряд америция при $\text{pH} = 1,0 - 1,3$ равен 1,65, как это следует из сравнения подвижностей америция при электромиграции в азотной и хлорной кислотах /3/

$$U_{\text{Am}} \text{ в } \text{HNO}_3 = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ в/см}^{-1} \text{ сек}^{-1};$$

$$U_{\text{Am}} \text{ в } \text{HClO}_4 = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ в/см}^{-1} \text{ сек}^{-1} /.$$

Средний заряд, равный 1,65, соответствует при $\text{pH} = 1$ заряду +2 для формы II и заряду +1 для формы III /рис. 2а,б/. Форма III имеет $R_f = 0$, что характерно для ионов с двумя гидроксильными группами /1,2,5/. Известно, что заряд америция $/10^{-10}\text{M}/$ в HClO_4 больше нуля до $\text{pH} = 4$ и равен нулю при $\text{pH} = 5-6$. При $\text{pH} > 6$ в растворе существует равное количест-

во положительно и отрицательно заряженных ионов /8/. При $\text{pH} = 5$ начинается образование формы IV /рис. 2/, которая при $\text{pH} = 6$ является основной формой существования америция. Учитывая вышеизложенное, можно считать заряд формы IV равным нулю. Таким образом, в случае растворов америция, выдержанных в течение трех часов при 20°C /рис. 2а,б/, можно предположить следующую схему гидролиза /с учетом данных по гидролизу америция в азотной кислоте /1,2/:



Неравноценность связи OH^- -групп с центральным катионом /формы III, IV/ следует из опытов по электромиграции и распределительной хроматографии америция в хлорной кислоте /1,2/. Подобная неравноценность гидроксильных групп может быть объяснена образованием внешнесферных комплексов. Естественно, что внешнесферные OH^- -группы не могут образоваться из числа свободных гидроксильных ионов раствора /при $\text{pH} = 2$ концентрация OH^- -групп равна $10^{-12}\text{M}/$.

Следовательно, сорбционную неоднородность и образование нескольких гидролизных форм при $\text{pH} < 6$ и $[\text{Am}] = 10^{-6}\text{M}$ можно объяснить только процессами, происходящими в гидратном окружении катиона. Согласно двухслойной модели гидратации катионов /9/ в результате конкуренции между ориентирующим влиянием поля иона и стремлением льдоподобного каркаса сохранять прежнюю конфигурацию существует удаленный слой разрушенной водной структуры. Трехзарядные катионы формируют две гидратные оболочки, одна из которых очень прочно связана, а другая подвижна, причем первая содержит от шести до десяти молекул воды /10/.

Координация молекул воды катионами M^{3+} приводит к относительному уменьшению силовой постоянной OH^- -связи молекул воды в первом гидратном слое на 40% /11/, вследствие чего протолиз этих молекул приводит к образованию гидроксильных групп, т.е. к гидролизу катиона. Кажется возможным, что протолизу подвергаются и молекулы воды, координированные во второй гидратной оболочке. Такой вывод можно сделать, сопоставляя гидратацию двух- и трехзарядных катионов. Средние энергии связи воды в первой оболочке двухвалентных /вплоть до Hg^{2+} / и во второй оболочке трехвалентных катионов довольно близки $/\approx 40$ ккал/моль в первом и > 20 ккал/моль во втором случае/ /12/. Координация молекул воды катионами M^{2+} приводит к относительному уменьшению силовой постоянной OH^- -связи на 12-15%, а для катионов M^{3+} , как уже отмечалось,

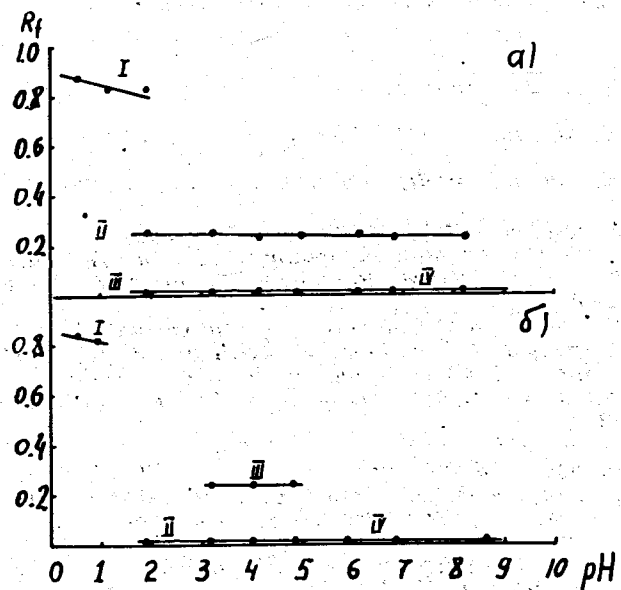


Рис. 1. Зависимость подвижности гидролизных форм америция от pH раствора:
 а/ $[Am] = 10^{-6} M$, $t = 20^{\circ} C$, время выдержки - 3 часа.
 б/ $[Am] = 10^{-6} M$, $t = 80^{\circ} C$.

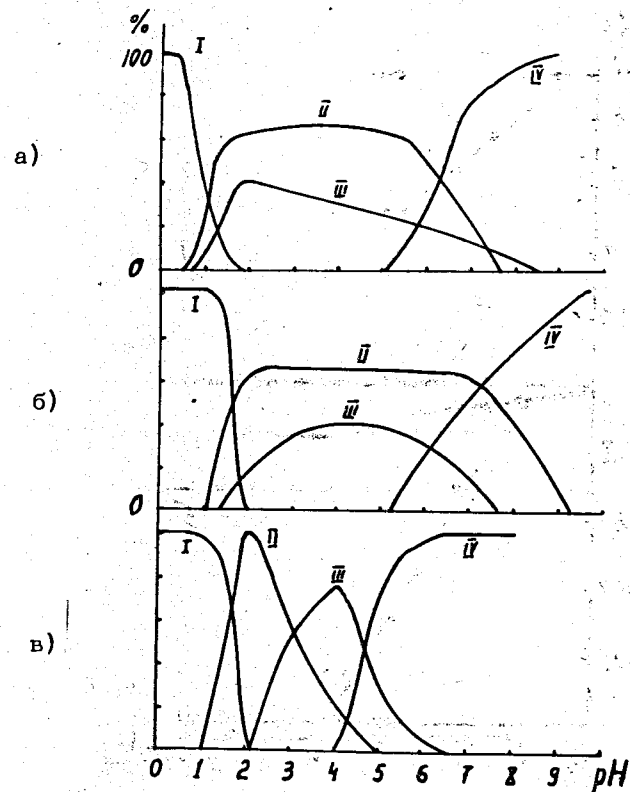


Рис. 2. Распределение гидролизных форм америция. $[Am] = 10^{-6} M$,
 а/ $t = 20^{\circ} C$, время выдержки - 1 час,
 б/ $t = 20^{\circ} C$, время выдержки - 3 часа,
 в/ $t = 80^{\circ} C$.

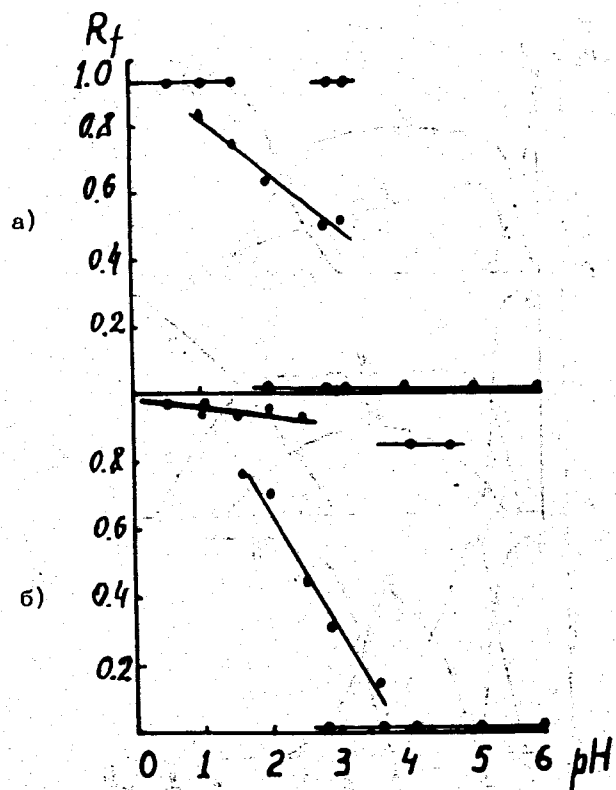


Рис. 3. Зависимость подвижности гидролизных форм америция от pH раствора, $[Am] = 10^{-4}$ М.
 а/ $t = 20^\circ\text{C}$, время выдержки - 2 часа,
 б/ $t = 80^\circ\text{C}$, время выдержки - 1 час.

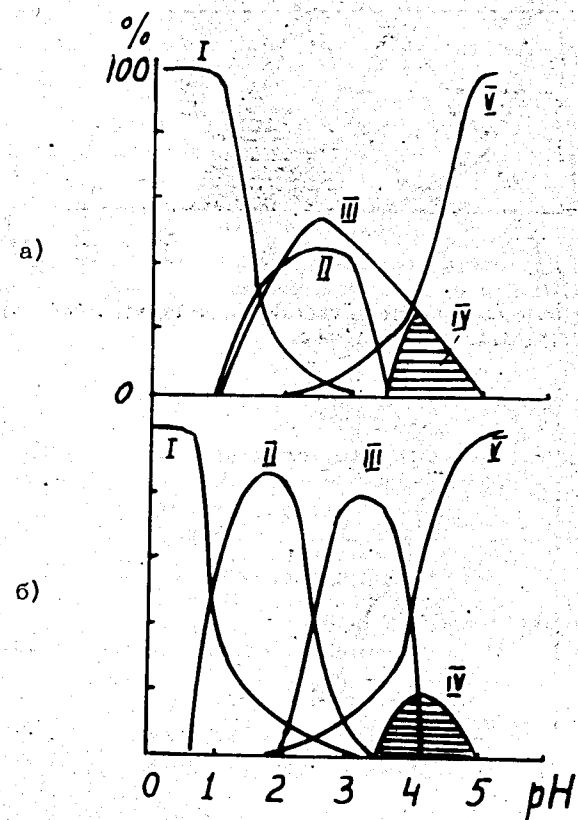


Рис. 4. Распределение гидролизных форм америция. $[Am] = 10^{-4}$ М.
 а/ $t = 20^\circ\text{C}$, время выдержки - 2 часа,
 б/ $t = 80^\circ\text{C}$, время выдержки - 1 час.

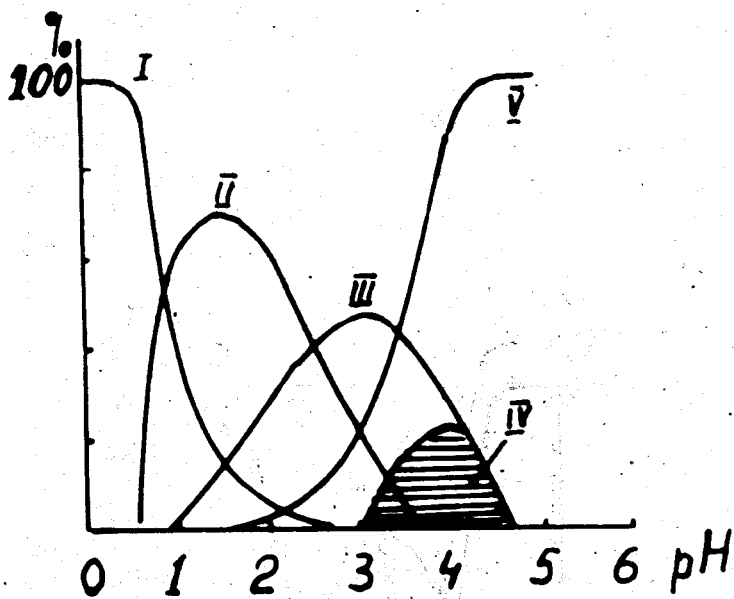


Рис. 5. Распределение гидролизных форм кюрия. $[Cm] = 10^{-4} M$.
 $t = 80^{\circ} C$, время выдержки - 1 час.