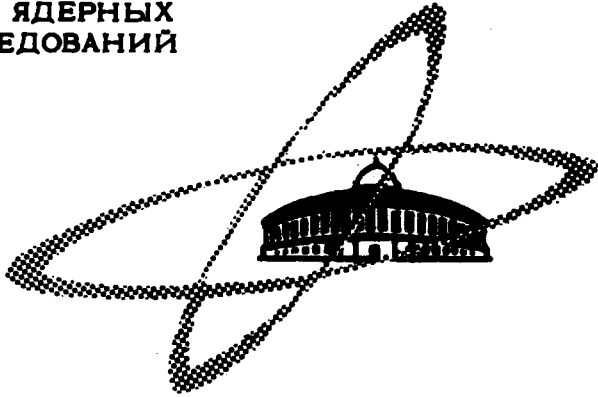


12/11-70

К-687

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.



P12 - 4904

Ю.С. Короткин

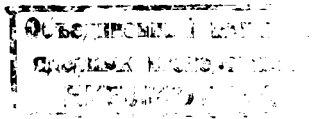
ИЗУЧЕНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В HNO_3 И HClO_4
БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

P12 - 4904

Ю.С. Короткин

ИЗУЧЕНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
АКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В HNO_3 И HClO_4
БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Направлено в журнал
"Радиохимия".



8220/2
49

Вид зависимости подвижности (R_f) элемента от концентрации кислоты в бумажной хроматографии определяется подвижностями отдельных комплексных форм элемента при условии преобладания одного вида комплексного иона в данной области концентраций кислоты.

Очевидно, что подвижности ионов, например $Pu(NO_3)_2^{2+}$, $Pu(NO_3)_4^0$ и $Pu(NO_3)_5^-$, различны, и поэтому график зависимости R_f от концентрации кислоты должен состоять из ряда пересекающихся линий, каждая из которых соответствует области существования конкретного комплексного иона. В кислотах, например $HClO_4$, где комплексообразование не происходит или во всем интервале концентраций кислоты существует один комплексный ион, зависимость $R_f = f[HClO_4]$ должна быть прямолинейной (см. рис. 1 и 2 в работе ^{/1/}). Аналогичные зависимости получены для ртути в $HClO_4$, HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4 в ^{/2/}.

В настоящей работе сделана попытка обосновать сказанное выше и исследовать области существования комплексных форм актинидных элементов от U до Cf в растворах азотной и хлорной кислот. Для большей наглядности по данным работы ^{/1/} построен график $(\frac{1}{R_f} - 1) = f[HNO_3]$ (рис. 1). Все данные по опытам в $HClO_4$, используемые в дальнейшем, приведены в работе ^{/1/}. Рассмотрим вначале на этом графике кривые для $Pu(IV)$, $Pu(VI)$ и $U(VI)$, т.е. тех элементов, для которых есть литературные данные по комплексообразованию в HNO_3 .

Четырехвалентный плутоний

Установлено ^{/3/}, что в растворах азотной кислоты Pu(IV) ступенчато образует комплексы от $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ до $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. В работе Лалиса ^{/4/} указывается, что присоединение NO_3^- -групп к Pu(IV) при любой их концентрации наблюдается лишь при достижении определенной концентрации H^+ -ионов в следующей последовательности: при увеличении концентрации HNO_3 до 1,5 М образуется $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$, до 2,1 М HNO_3 - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, до 3,8 М - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$, до 5,6 М - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4^0$, до 7,1 М - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$, сверх 7,1 М - $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. При концентрации $\text{HNO}_3 > 11,67 \text{ М}$ весь Pu(IV) находится в виде $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$.

В пределах точности измерения (см.рис.1) изломы на кривой для Pu(IV) происходят при тех же концентрациях HNO_3 (в М/л): 1,5; 2,2; 4,3; 5,7; 7,0; 10,5 - 11,5.

Спектральные данные ^{/3/} указывают на отсутствие комплексообразования Pu(IV) даже в концентрированных растворах HClO_4 . Опыты по электромиграции ^{/3/} показывают, что Pu(IV) существует в виде катионов до 10М HClO_4 .

Этим результатам соответствует линейная зависимость функции $R_f = f[\text{HClO}_4]$ для Pu(IV).

Таким образом, совпадение концентраций HNO_3 , при которых происходит присоединение NO_3^- -групп к Pu(IV) и при которых кривая $R_f = f[\text{HNO}_3]$ имеет изломы, а также прямолинейность функции $R_f = f[\text{HClO}_4]$ позволяют сделать вывод о том, что непрямолинейный характер зависимости $R_f = f[\text{HNO}_3]$ обусловлен последовательным образованием нитратных комплексов плутония (IV).

Шестивалентный плутоний

Из работ ^{/3,5,6/} следует, что до 4М растворов HNO_3 образуются моно- и динитратные комплексы Pu(VI), а в интервале концентраций

HNO_3 от 4М до 9,8М существует $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$. По Хиндмену ^{/5/} спектральная характеристика ионов Pu(VI) в растворах HClO_4 (от 10^{-4} до 6М) остается неизменной, а электромиграция ^{/3/} показывает, что до 10М HClO_4 Pu(VI) существует в виде катионов.

Прямолинейная зависимость $R_f = f[\text{HClO}_4]$ для Pu(VI) ^{/1/} соответствует этим данным. Изломы на кривой $R_f = f[\text{HNO}_3]$ происходят при концентрации HNO_3 , равной 4М и 10,5М. Это значит, что при 10,5М HNO_3 образуется ион $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$.

Если взять за основу работу ^{/7/}, то при 10,5М HNO_3 образуется $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$, а при 4М HNO_3 - $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2^0$.

Шестивалентный уран

Установлено ^{/8/}, что при кислотностях до 2М HNO_3 уранил существует в форме UO_2^{2+} и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$, от 2 до 5М HNO_3 - в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2^0$, а увеличение концентрации кислоты выше 5М приводит к постепенному накоплению анионных комплексов уранила. Изломы на кривой $(\frac{1}{R_f} - 1) = f[\text{HNO}_3]$ относятся к 2,3М, 6,5М и 10,5М HNO_3 , т.е. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2^0$ образуется при концентрации 2,3М, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ - при 6,5М HNO_3 , что соответствует данным работы ^{/8/}. Образование $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ можно отнести к 10,5М HNO_3 .

Спектральные данные ^{/9/} говорят об отсутствии комплексообразования между ионом уранила и ClO_4^- -ионами в интервале от 0 до 7,5М HClO_4 . Зависимость R_f от концентрации HClO_4 является прямолинейной, что подтверждает сказанное выше.

Приведенные данные достаточно убедительно показывают, что непрямолинейность зависимости $R_f = f[\text{HNO}_3]$ определяется комплексообразованием элементов в азотной кислоте.

Исходя из этого далее сделана попытка изучить комплексообразование Np(IV), Np(VI), Am(III), Cm(III) и Cf(III) в растворах азотной кислоты.

Нептуний четырехвалентный

Ввиду подобия по химическим свойствам плутонию (IV) $Np(IV)$ может образовывать комплексы вплоть до $Np(NO_3)_6^{2-}$. Так же, как и у плутония, образование комплексов должно происходить ступенчато. Из работы Риана /10/ известно, что в 10M HNO_3 почти весь $Pu(IV)$ находится в форме $Pu(NO_3)_6^{2-}$, а в 11,5M растворе HNO_3 нептуний существует только как $Np(NO_3)_6^{2-}$. Таким образом, исходя из литературных данных и зависимости $R_f = f[HNO_3]$ можно сделать вывод о том, что до 2M HNO_3 существует $Np(NO_3)^{3+}$, с 2M HNO_3 образуется $Np(NO_3)_2^{2+}$, с 4,5M - $Np(NO_3)_3^+$, с 6,5M - $Np(NO_3)_4^0$, с 8M - $Np(NO_3)_5^-$ и с 11M - $Np(NO_3)_6^{2-}$.

Зависимость $R_f = f[HClO_4]$ является прямолинейной.

Нептуний шестивалентный

Комплексные соединения $Np(VI)$ должны напоминать соединения $Pu(VI)$. В азотнокислых растворах $Np(VI)$ наблюдается увеличение интенсивности поглощения в ультрафиолетовой области спектра при концентрации HNO_3 3,5M /11/. По зависимости $R_f = f[HNO_3]$ можно предположить, что $Np(VI)$ образует четыре комплекса. 1-й комплекс в 2,8M HNO_3 - это, вероятно, $NpO_2(NO_3)^+$, 2-й - в 7M HNO_3 - $NpO_2(NO_3)_2^0$, 3-й - в 9M HNO_3 - $NpO_2(NO_3)_3^-$ и 4-й - в 11,5M HNO_3 - $NpO_2(NO_3)_4^{2-}$.

Зависимость $R_f = f[HClO_4]$ является для $Np(VI)$ прямолинейной.

Трехвалентные америций, кюрий, калифорний

Спектральные и электромиграционные данные /12/ говорят о комплексеобразовании $Am(III)$ в азотнокислых растворах. При концентрации $HNO_3 > 10M$ почти весь $Am(III)$ мигрирует к аноду.

Очевидно, что Am , Cm и Cf подобно $Pu(III)$ в азотной кислоте должны образовывать комплексы ступенчато /13/.

Авторы работы /14/ определили, что при $pH = 1,5$ в HNO_3 существуют только $Am(NO_3)^{2+}$ и $Cm(NO_3)^{2+}$. О комплексеобразовании Cm и Cf говорит их экстракция из концентрированной HNO_3 трибутилфосфатом. Образование анионных комплексов Am^- , Cm^- и, очевидно, Cf^- и Es^- подтверждается экстракцией их третичными и четвертичными аминами в виде $(R_3NH)_2Am(NO_3)_5$ и $(R_3CH_3N)Am(NO_3)_4$ /15/.

Зависимость $R_f = f[HNO_3]$ для Am , Cm и Cf , как и следовало ожидать, является непрямолинейной, а зависимость $R_f = f[HClO_4]$ - прямолинейной. На основании изложенного выше можно предположить, что в виде мононитратов Am существует до 2,5M HNO_3 , Cm - до 2,0M, Cf - до 3,5M HNO_3 ; в виде $Me(NO_3)_2^+$ Am - до 3,5M, Cm и Cf - до 4,5M HNO_3 ; в виде $Me(NO_3)_3^0$ Am и Cf - до 7,0M, а Cm - до 8,0M; в форме $Me(NO_3)_4^-$ они существуют до 9,5 - 10,0M HNO_3 , а далее, вероятно, присоединяют еще одну группу NO_3^- .

По опубликованным /16,17/ и полученным в настоящей работе данным выявлена зависимость образования комплексных форм актинидных элементов от концентрации азотной кислоты (рис. 2,3,4). Характер этой зависимости позволил распространить ее на неисследованные элементы в разных валентных состояниях. Наклон прямых можно, очевидно, объяснить изменением прочности комплексов в ряду актинидов.

В ы в о д ы

1. Показано, что непрямолинейность зависимости $R_f = f[HNO_3]$ для актинидных элементов связана с комплексеобразованием этих элементов в азотной кислоте.

2. Применение метода R_f -спектров позволило сделать выводы о составе и области существования нитратных комплексов актинидных элементов и их валентных форм в азотной кислоте.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.С.Короткин. Препринт ОИЯИ, Р12-4903, Дубна, 1970.
2. M. Lederer. J. Chromatog., 7, 366 (1962).
3. Сб. "Актиниды" под ред. Г.Сиборга, гл. 9, стр. 274, 280, М., ИЛ, 1955.
4. Л.В.Лалис, Б.Г.Пожарский, В.В.Фомин. Журнал структ.химии, 1, 4, 417 (1960).
5. Сб. "Актиниды", гл. 9, стр. 298, М., ИЛ, 1955.
6. М.Е.Кревинская и др. Радиохимия, 1, 5, 554 (1959).
7. В.М.Вдовенко и др. Радиохимия, 2, 3, 310 (1960).
8. Б.Г.Пожарский. Радиохимия, 4, 5, 561 (1962).
9. V. Novorka, J. Vorisek. Chem. listy, 34, 1, 55 (1940).
10. J.L. Ryan, J. Phys. Chemistry, 64, 10, 1375 (1960).
11. J.C. Hindman et al. The Transuranium Elements, New York, paper 15.2, p.103 (1949).
12. Г.Н.Яковлев. Доклады советской делегации на Межд.конф. по мирн. использованию ат. энергии, Женева, 1955. Химия ядерного горючего, стр. 475, М., ГОНТИ (1956).
13. А.Д.Гельман и др.. Комплексные соединения трансураниевых элементов, стр. 175, М., АН СССР (1961).
14. И.А.Лебедев и др. Радиохимия, 2, 5, 549 (1960).
15. E.P. Horwitz et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2313 (1966).
16. Н.П.Ермолаев и Н.Н.Крот. Радиохимия, 4, 6, 678 (1962).
17. V. Korgaonkar, Rapport CEA-R3222 (1967).

Рукопись поступила в издательский отдел
26 января 1970 года.

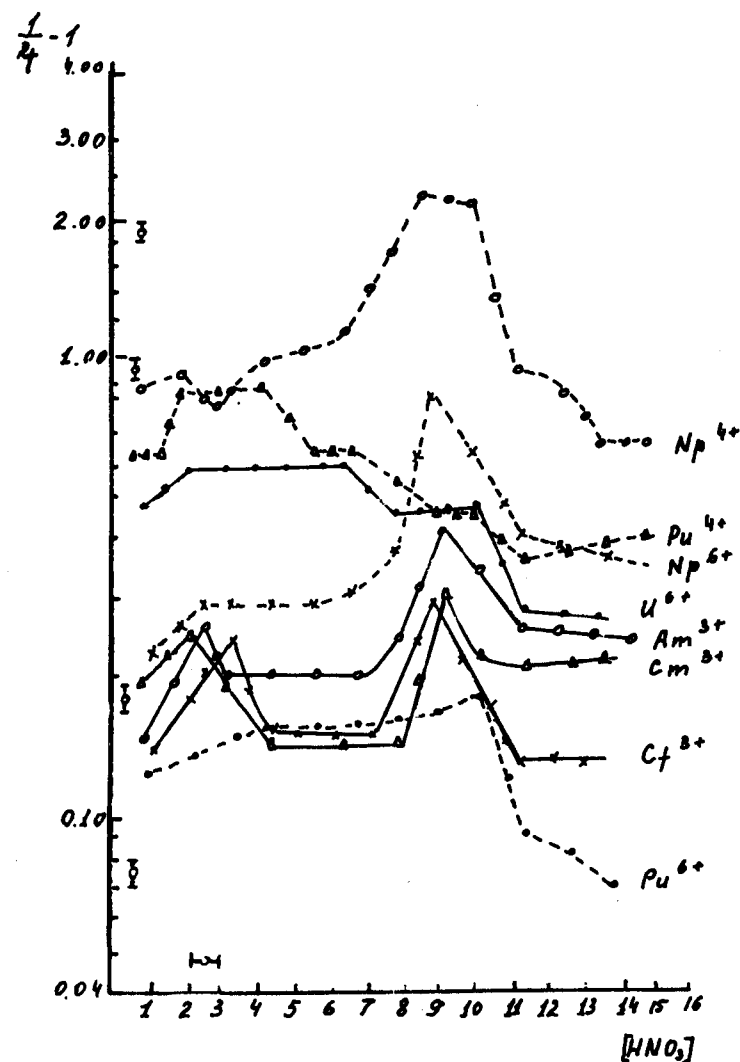


Рис. 1. Зависимость $(\frac{1}{R_f} - 1)$ для актинидных элементов от концентрации HNO_3 .

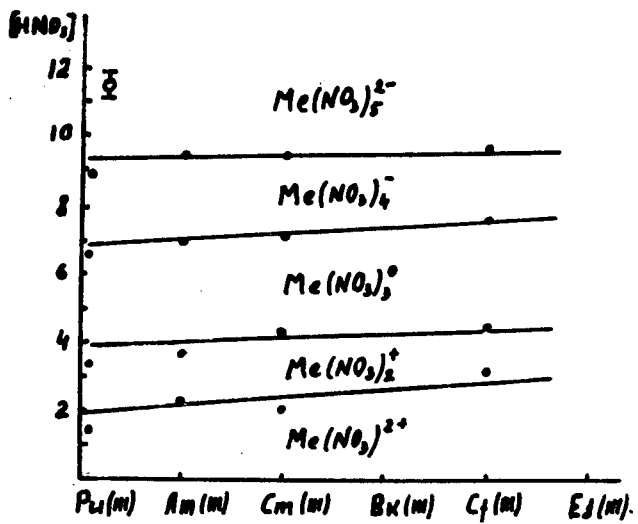


Рис. 2. Комплексообразование 3-валентных актинидных элементов в HNO_3 .

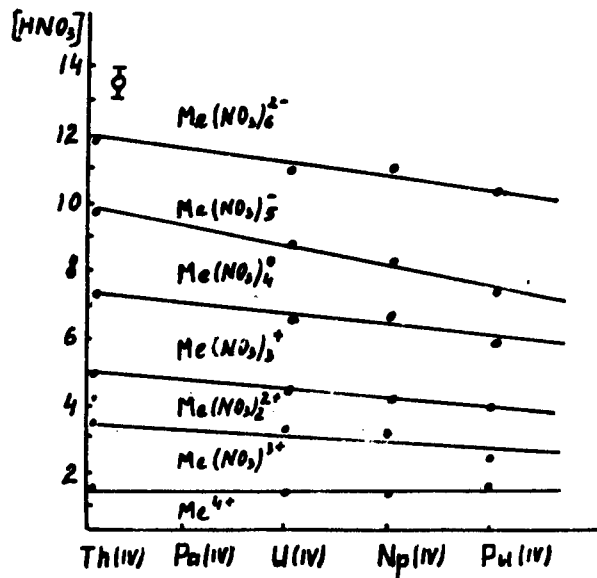


Рис. 3. Комплексообразование 4-валентных актинидных элементов в HNO_3 .

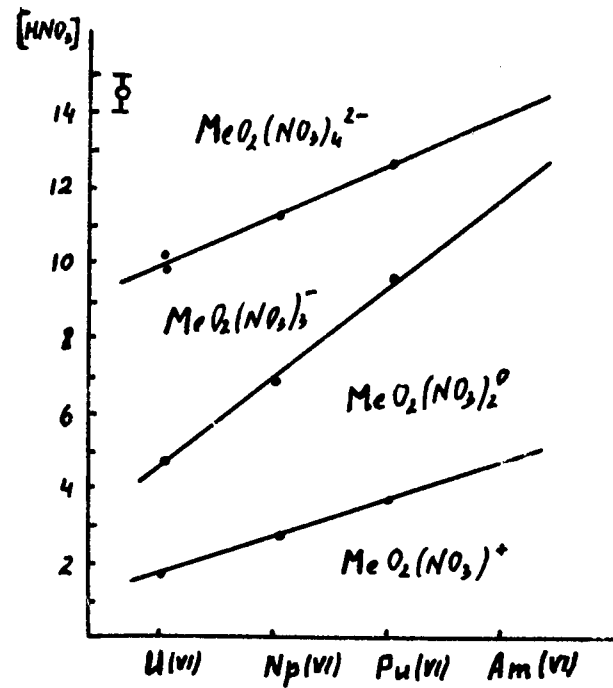


Рис. 4. Комплексообразование 6-валентных актинидных элементов в HNO_3 .