

К-687

24/10-72

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

2539/2-72

P6 - 6402

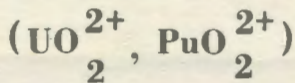


Ю.С. Короткин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА  
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

I. Изучение гидролиза  
распределительной хроматографией

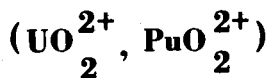


1972

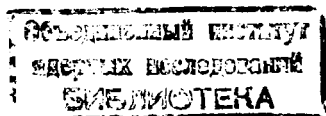
Ю.С. Короткин

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА  
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

I. Изучение гидролиза  
распределительной хроматографией



Направлено в журнал "Радиохимия"



В работе В.В. Фомина /1/ показано, что использование общепринятых методов расчета констант комплексообразования может не только вызвать ошибочное определение констант устойчивости комплексных ионов, но и привести к выводу о существовании таких ионов, которых в действительности нет. Возможность такой ошибки тем больше, чем меньше константы устойчивости комплексных ионов и чем больше изменение состава раствора при постоянной ионной силе. Таким образом, результаты вычисления состава при разложении кривой состав – свойство, построенной в предположении о постоянных значениях коэффициентов активности, желательно подтверждать независимым доказательством существующих комплексных ионов.

Удобным и эффективным методом в случае гидролиза явилось бы хроматографическое разделение комплексных ионов, но подобное изучение ограничено обычно кинетикой реакций комплексообразования. Г. Фрезером было показано /2/, что с помощью экстракции можно просто и удобно изучать кинетику быстрых реакций образования хелатов металлов и других неорганических комплексов. С помощью экстракции можно обеспечить чрезвычайно низкую постоянную концентрацию одного из реагентов, прини-

мающих участие в быстрой реакции и, следовательно, существенно снизить скорость реакции. Очевидно, что хроматографическое оформление этого метода даст большие преимущества, особенно если удастся связать в достаточно прочное соединение ион, отвечающий за быструю стадию реакций. Одной из основных задач при этом становится выбор соответствующего хелатообразователя. Из общих соображений <sup>/3,4/</sup> при изучении гидролиза предпочтение надо отдать бидентатным хелатообразователям. Необходимым условием такого рода экспериментов является достаточная близость констант устойчивости комплексов центрального иона как с гидроксил-ионом, так и с хелатообразователем, применяемым в качестве неподвижной фазы. Можно ожидать, что при этом отдельные гидролизные формы будут различным образом взаимодействовать с хелатообразователем. Такому условию в общем случае не отвечают ионный обмен и экстракция.

Хроматографическое изучение гидролиза может быть основано также и на том, что процессы деоляции и деоксоляции протекают чрезвычайно медленно, что позволяет проводить изучение исходя из конечных продуктов гидролиза.

После разделения гидролизных форм необходимо определить, каким формам соответствуют пики на хроматограммах. Существует некоторая корреляция между значениями подвижности ( $R_f$ ) неорганических ионов и составом подвижной фазы в бумажной хроматографии <sup>/5-7/</sup>. При этом <sup>/8/</sup>

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha \frac{A_s}{A_l}} \quad \text{и} \quad R_m = \log \left( \frac{1}{R_f} - 1 \right),$$

где  $A_s$  - объем неподвижной фазы,  $A_l$  - объем подвижной фазы и  $\alpha$  - коэффициент распределения. Константа равновесия реакции гидролиза в общем случае записывается как

$$K = \frac{[M(OH)_x]^{y-x} [H_2O]^x}{[M(H_2O)_x]^{y+} [OH^-]^x} .$$

Так как  $a = \frac{[M(H_2O)_x]^{y+}}{[M(OH)_x]^{y-x}}$  и  $R_m = \log a + \log A_s / A_l$ , а  $K$  и

$A_s / A_l$  являются константами, то  $R_m = -x \log [OH^-] \pm a$  (1), где  $a$  - константа. Из последнего уравнения следует, что зависимость подвижности отдельных комплексных форм от концентрации лиганда должна быть линейной. Это позволяет относить к определенным комплексным формам пики, полученные на разных хроматограммах. Таким образом, изучение гидролиза распределительной хроматографией сводится к следующему:

а) по значениям констант устойчивости подбирается соответствующий комплексообразователь для неподвижной фазы;

б) проводится разделение гидролизных форм изучаемого иона при различных  $pH$ ;

в) для определения пиков, относящихся к одной комплексной форме, строятся графики  $R_m$  (или  $R_f$ ) =  $f [H^+]$  и  $s(\%) = f [H^+]$ , где  $s$  - относительная площадь пика;

г) используя зависимость типа (1), изучают состав каждого комплексного иона хроматографическим методом в зависимости от концентрации соответствующих лигандов;

д) вычисляют константы устойчивости каждого комплекса.

Достоинство изложенной схемы состоит в том, что сначала устанавливается существование комплексных ионов, а затем определяется их состав и устойчивость.

В настоящей работе сделаны попытки проверить изложенную схему на примере уранил- и плутонил- ионов, гидролиз которых достаточно подробно изучен в ряде работ /9-16/.

## Экспериментальная часть

В качестве неподвижной фазы был выбран 0,1М раствор тетрабутил-гипофосфорной кислоты (ТБГФК), которая ранее применялась при разделении актинидных элементов /17/. Носителем являлась бумага ватман-1 (1x50 см). Подготовка бумаги и растворов описана в работе /17/. Элюирование проводилось восходящим методом при 18<sup>0</sup> - 20<sup>0</sup>С в течение 2,5-4 часов.

Для изучения гидролиза урана применялся изотоп <sup>233</sup>U, очищенный от дочерних продуктов. Уран (Y1) переводился в перхлоратную форму, осадок растворялся в воде (без CO<sub>2</sub>) до концентрации уранила 2-3.10<sup>-3</sup>М. Рабочий раствор хранился в атмосфере очищенного азота. Аликвоты из этого раствора наносились на полоски бумаги. Элюирование проводилось растворами HClO<sub>4</sub> с заданными значениями pH (без CO<sub>2</sub>). Рабочий раствор перед опытами выдерживался в течение разных промежутков времени: от 10 минут до 70 часов. В случае плутония для работы применялось 20 мг спектроскопически чистого плутония-239. Исходный препарат плутония готовился по методике, описанной в работе /5/. Препарат был разделен на шесть частей, к каждой из которых добавлялся раствор с заданным значением pH. Осадок и раствор перемешивались 4 часа до установления равновесия, осадок отделялся, а из равновесного раствора отбиралась аликвота для разделения. Элюирование проводилось растворами хлорной кислоты, кислотность которых была равна значениям pH соответствующих равновесных растворов.

Для поддержания постоянной ионной силы ( $\mu = 0,1$ ) применялся перхлорат натрия. Измерение величины pH элюентов и равновесных растворов проводилось в аликвотах из общего объема на pH-метре типа "Радиометр" (Копенгаген). По окончании опытов измерялось распределение  $\alpha$  - активности урана или плутония вдоль хроматограммы.

Степень окисления плутония и урана в каждом пике контролировалась методами бумажной хроматографии /16/ и соосаждения /17/. Знак заряда ионов определялся электромиграцией в тех же условиях при  $V = 30$  в/см (без ТБГФК).

Следует отметить, что уран и плутоний очень тщательно очищались от возможных примесей, особенно от кремния и железа, т.к. их присутствие не позволяет получать достоверные результаты. Все работы проводились только в тефлоновой посуде, растворы очищались изотермической дистилляцией также в тефлоновой аппаратуре.

### Результаты и обсуждение

В результате опытов с растворами урана, выдержанными в течение 70 часов, был получен ряд хроматограмм, некоторые из них показаны на рис. 1. По описанному выше методу результаты опытов были представлены в виде зависимости  $R_f = f [H^+]$  и  $s(\%) = f [H^+]$  (рис. 2а и 2б). Так как определение заряда каждой из форм в данном случае затруднительно, то проводилось определение среднего заряда и его знака методом электромиграции. Опыты по электромиграции показали, что нейтральные ионы появляются в интервале  $pH$  от 4 до 7,5, а отрицательные при  $pH > 5,5$ , что соответствует данным работы /19/. Электромиграционное определение заряда уранил-иона проводилось методом сравнения подвижностей /19/ уранила и америция в  $HClO_4$  и  $HNO_3$  при  $\mu = 0,1$ . Известно /21/, что заряд америция в  $HClO_4$  при  $pH = 1$  равен +3, а в  $HNO_3$  при  $pH = 1-2$  равен +2. Подвижность америция в  $HClO_4$  при  $pH = 1$  равна  $4,4 \cdot 10^{-6}$  см/в<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>, а уранила -  $3,0 \cdot 10^{-6}$  см/в<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>, т.е. заряд уранила при  $pH = 1$  равен +2. Так как при  $pH = 2$  в  $HNO_3$  уран не образует комплексов с  $NO_3^-$ -ионами /12-14/ и при этом известен заряд америция /22/, равный +2,

сравнение их подвижностей при  $pH = 2$  проводилось в  $HNO_3$ . Заряд уранила в свежеприготовленных растворах (~ 1 минута) оказался равным  $+2$  ( $U_{Am} = U_{UO_2} = 3,0 \cdot 10^{-6}$  см/в $^{-1}$  сек $^{-1}$ ). Применение более выдержанных растворов (~ 1 часа) вызывает появление 2-го пика при электрофорезе. По данным работы /14/, при  $pH = 2$  и 3 (по  $HNO_3$ ) существуют ионы  $UO_2^{2+}$  и  $UO_2OH^+$ , но при этом подвижности этих ионов относятся как 4:1. К сожалению, время выдержки растворов уранила в работе /14/ не указывается, но отношение подвижностей этих форм говорит скорее о том, что вторая форма является полимерной. Это подтверждается и тем, что сорбция уранила на бумаге при  $pH = 2$  незначительна /19/.

Учитывая вышесказанное, можно считать, что форма I (рис. 2а) - это  $UO_2^{2+}$ , форма Y имеет заряд, равный нулю, а формы YI и YII - отрицательный заряд. Количество загидролизованного уранила при  $pH = 2-3$  равно 30-40%, а  $UO_2^{2+}$  - 60% /14/, что соответствует данным, приведенным на рис. 2б. Количественное соотношение гидролизных форм (рис. 2б) и отношение подвижностей одинаковых гидролизных форм при электромиграции вместе с известным фактом уменьшения значений  $R_f$  ионов при увеличении числа OH-групп в комплексном ионе /23/ (см. рис. 4), а также сравнение полученных данных с литературными /24/ (рис. 3) позволяют сделать вывод о соответствии всех этих данных. Некоторое различие в соотношении гидролизных форм на рис. 2 и 3 объясняется различными условиями опытов (время, концентрация, ионная сила).

В опытах с плутонием были получены хроматограммы типа показанной на рис. 4. Вплоть до  $pH = 7$  отрицательно заряженных ионов не было обнаружено. Построение графика  $s(\%) = f[H^+]$  дало зависимость, близкую к данным работы (рис. 5) /15/. Вместе с упоминавшимся фактом о связи числа OH-групп в комплексном ионе с величиной  $R_f$  /23/ этих данных достаточно для идентификации пиков.



Саттон /11,13,25/, исходя из спектроскопических и криоскопических измерений, а также из данных по титрованию и электролизу, предложил следующую схему гидролиза:

1.  $2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [(UO_2)_2O]^{2+} (=U_2O_5^{2+}) + 2H^+$ ,
2.  $[(UO_2)_2O]^{2+} + UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [(UO_2)_3O]^{2+} (=U_3O_8^{2+}) + 2H^+$
3.  $U_3O_8^{2+} + OH^- \rightleftharpoons U_3O_8OH^+$ ,
4.  $U_3O_8OH^+ + OH^- \rightleftharpoons U_3O_8(OH)_2$  и т.д.

Данные Арланда /9,13/ приводят к выводу о том, что полиуранильные комплексы образуются в результате гидролиза даже при концентрации  $UO_2^{2+} \sim 10^{-3} M$ . Арланд согласен с предположением Саттона об образовании диуранильных комплексов на первых стадиях гидролиза, но допускает эффективную конкуренцию со стороны моноуранильных комплексов, в то время как, по Саттону, присоединение ионов  $OH$  начинает играть роль лишь после того, как ионы  $UO_2^{2+}$  закомплексовуются до ионов  $U_3O_8^{2+}$ .

В работе Б.Г. Пожарского и др. /14/ сделан вывод о том, что гидролиз уранила протекает сначала через образование  $UO_2OH^+$ , а затем одновременно образуются ионы  $UO_2(OH)_2$  и  $(UO_2)_2(OH)_3^+$ . Надо отметить, что для гидролиза  $NpO_2^{2+}$  и  $PuO_2^{2+}$  предложены подобные схемы гидролиза /15,25/.

Для уточнения механизма гидролиза уранила нами были поставлены опыты по разделению его гидролизных форм из растворов, выдержанных в течение 5, 10, 60, 200 и 300 минут (рис. 6) после их приготовления. Уранил растворялся и выдерживался в воде ( $pH = 6,95$ ). Характерным является появление на хроматограммах новых пиков, в частности с  $R_f = 0$  (ср. рис. 1, 2а и 6). С увеличением времени выдержки относительное содержание этого пика уменьшается вплоть до 0 через 70 часов. Очевидно, форма с  $R_f = 0$  является ионом  $UO_2(OH)_2^0$  по аналогии с плутонием (рис. 4).

Хотя эти данные не противоречат механизму, предложенному в работе /14/, нам кажется более предпочтительным механизм одновременного образования диуранильных и моноуранильных комплексов по Арланду /9,13/.

Автор признателен С.А. Плешуковой за помощь в проведении опытов.

## В ы в о д ы

1. Показана возможность применения распределительной хроматографии с обращенными фазами для изучения гидролиза.
2. Проведено хроматографическое изучение гидролиза уранил- и плутонил-ионов.

## Л и т е р а т у р а

1. В.В. Фомин. Радиохимия, 9, 6, 652 (1967).
2. Г. Фрезер. В сб. "Химия экстракции," 59, М., Атомиздат, 1971.
3. Ф. Басоло, Р. Пирсон. Механизмы неорганических реакций, 200, Мир, 1970.
4. К. Ленгфорд, Г. Грей. Процессы замещения лигандов, 107, Мир, 1969.
5. M. Lederer. I. Chromatog., 1, 172 (1958).
6. R. A. Carvalho. I. Chromatog., 4, 353 (1960).
7. F. W. H. M. Merkus. Pharmaceutisch weebkblad, 38, 103, 1037 (1968).
8. Сб. "Хроматография на бумаге", под ред. Ш. Хайса и К. Мацека, ИЛ, 1962.
9. S. Arland. Acta Chem. Scand., 3, 374 (1949).
10. I. A. Hearke, A. I. White. I. Chem. Soc., 2168 (1957).
11. I. Sutton. I. Chem. Soc., 275 (1949). Suppl. Issue.
12. Н.П. Комарь, З.А. Третьяк. Ж. аналит. химии, 10, 236 (1955).

13. Е. Рабинович, Р. Бенфорд. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила, Атомиздат, 1968.
14. Б.Г. Пожарский, Т.Н. Стерлингова, А.Е. Петрова, Ж. неорг. химии, 8, 7, 1594 (1963).
15. А.И. Москвин, В.П. Зайцева, Радиохимия, 4, 1, 73 (1962).
16. М.Е. Кревинская, В.Д. Никольский, Б.Г. Пожарский, Е.Е. Застенкер. Радиохимия, 1, 548 (1959).
17. Ю.С. Короткин, Радиохимия, 13, 1, 137 (1971).
18. И. Мец, Г. Уотербери. Аналитическая химия трансурановых элементов, 63, Атомиздат, 1967.
19. И.Е. Старик. Основы радиохимии, 186, Наука, 1969.
20. И.Е. Старик. Основы радиохимии, 569, Наука, 1969.
21. Р. Пеннемен, Т. Кинен. Радиохимия америция и кюрия, ИЛ, 1961.
22. И.А. Лебедев, С.В. Пирожков, Г.Н. Яковлев. Радиохимия, 2, 5, 549 (1960).
23. L. Kolditz. Applications of Physico-Chemical Methods in Chemical Analysis, 511, London, 1967.
24. I. Sutton. I. Chem. Soc. (London), 1949, S 275 (1949).
25. А.И. Москвин. Радиохимия, 13, 5, 681 (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 апреля 1972 года.

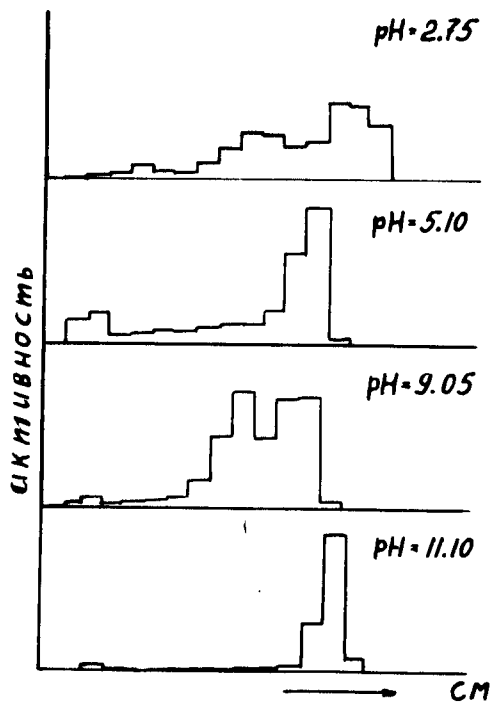


Рис. 1. Разделение продуктов гидролиза уранил-ионов распределительной хроматографией (раствор выдержан 70 часов).

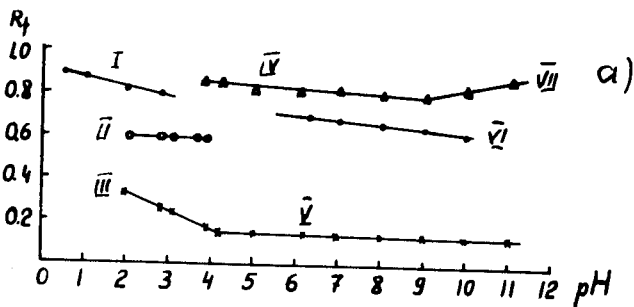


Рис. 2а. Зависимость значений  $R_f$  гидролизных форм уранил-иона от pH раствора.

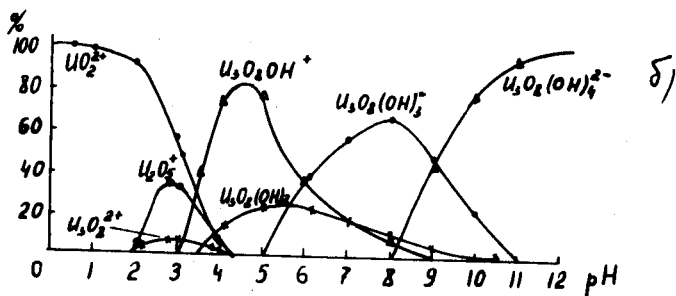


Рис. 2б. Распределение гидролизных форм уранила при различных pH (по данным рис. 1 и 2а).

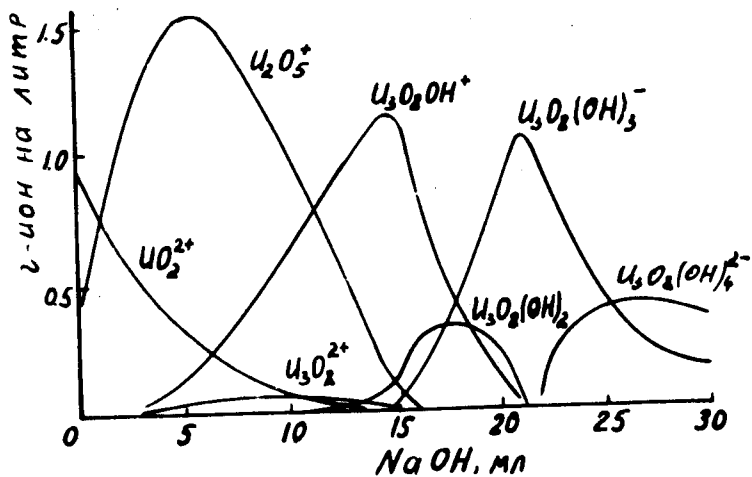


Рис. 3. Распределение гидролизных форм уранила по Саттону /13,24/  
 (концентрация для  $UO_2^{2+}$  -  $10^{-2}$  г-ион/л, для остальных ионов -  
 -  $10^{-3}$  г-ион/л; 0 мл NaOH соответствуют  $pH = 1,5$ ; 16 мл -  $pH =$   
 $= 4,89$ ; 25 мл -  $pH = 6,31$ ; 30 мл -  $pH = 9,30$ ).

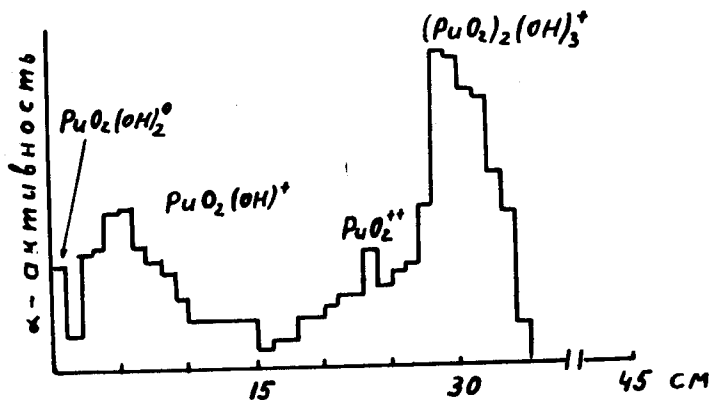


Рис. 4. Разделение продуктов гидролиза плутонил-ионов при  $pH = 4,43$   
 (раствор выдержан 5 часов).

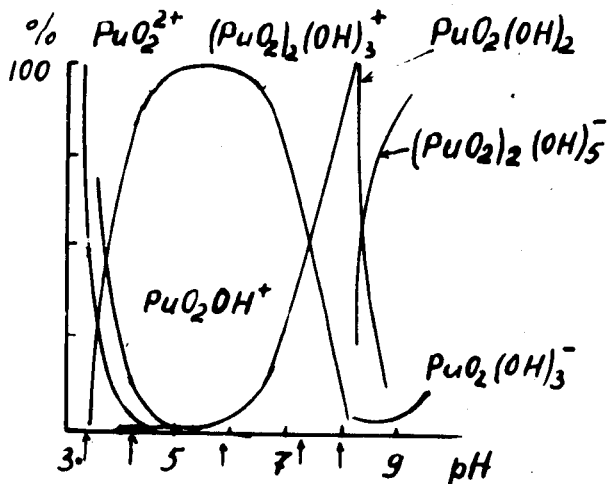


Рис. 5. Распределение гидролизных форм плутонила по данным работы /15/ (стрелками указаны значения  $\text{pH}$ , при которых проведено разделение).

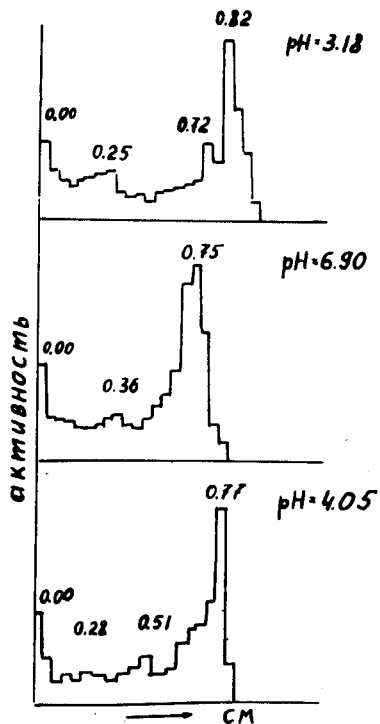


Рис. 6. Разделение продуктов гидролиза уранил-иона из свежеприготовленных растворов (~5 мин.).