

26/и-72

К-687

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

2208/2-72

P6 - 6403 e



Ю.С.Короткин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА  
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. Гидролиз америция(III) в присутствии ионов  
с положительной и отрицательной энергией  
гидратации

1972

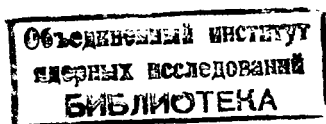
P6 - 6403

Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА  
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. Гидролиз америция(III) в присутствии ионов  
с положительной и отрицательной энергией  
гидратации

Направлено в журнал "Радиохимия"



Правильный выбор технологических параметров методов извлечения трансплутониевых элементов (ТПЭ) из водных растворов зависит от достоверности наших знаний о формах их существования в растворах. Большинство методов выделения ТПЭ основано на извлечении их из растворов с  $pH \geq 1$  /1-4/. Число работ, посвященных изучению состояния ТПЭ в этой области значений  $pH$ , крайне мало. Они ограничиваются либо качественными представлениями об ионной и коллоидной формах существования  $Am$  и  $Cm$  в растворах /5/, либо вычислением первой и второй константы гидролиза из данных по экстракции, ионному обмену и электромиграции /6-10/.

На ограниченность применения указанных методов для получения достоверных данных о состоянии ионов в растворах указывалось в работах /11,12/. Поэтому при изучении гидролиза трехвалентных ТПЭ в качестве основного метода была выбрана хроматография с обращенными фазами. Основные принципы применения распределительной хроматографии для изучения гидролиза изложены ранее в работе /12/. В работе применялись также методы электромиграции, ионного обмена и экстракции.

### Экспериментальная часть

В качестве неподвижной фазы применялся 0.1M раствор тетрабутилгипофосфорной кислоты (ТБГФК). Носителем служила отмытая хроматографическая бумага ватман-1 и FN -3 (1 x 50 см). Эти бумаги аналогичны по свойствам, но скорость элюирования на FN -3 в два с половиной раза меньше, чем на ватман-1. Элюирование проводилось растворами  $HNO_3$  и  $HClO_4$  с заданными значениями  $pH$  восходящим методом при 18-20°C. Подготовка бумаги, растворов и условия проведения опытов подробно описаны в работе /13/. Измерение  $pH$  растворов до и после опытов проводилось в аликвотах из общего объема на  $pH$ -метре типа "Бекман- R " с точностью  $\pm 0.002$ . Нитраты и перхлораты лития, натрия и калия марки "ХЧ" очищались путем перекристаллизации и высушивались перед работой при 150°C. Растворы готовились по навескам соли.

Так как присутствие кремния в растворах делало невозможным проведение опытов, растворы очищались от кремния многократной экстракцией  $Am(III)$  теноилтрифторацетоном (ТТА). Установлено, что при  $pH = 3-5$  вместе с  $Am$  экстрагируется 0.1% кремния. В работе использовалась только тефлоновая и полиэтиленовая посуда. Кислоты очищались изотермической дистилляцией в тефлоновой аппаратуре.

Коэффициенты распределения измерялись статическим способом. Электромиграция проводилась при напряжении 30-40 в/см на бумагах ватман-1 и FN -3 без ТБГФК.

Радиохимическая чистота изотопов  $^{243}Am$  и  $^{241}Am$  проверялась измерением  $\alpha$ -спектров на  $Si - Au$ -детекторе с разрешением 30 кэВ и  $\gamma$ -спектров на  $Ge-Li$ -детекторе с разрешением  $\sim 3$  кэВ.

Америций перед работой переводился в нитратную или перхлоратную форму и растворялся в соответствующих элюентах. Для каждого опыта бралось  $10^{-2} - 10^{-1}$  мкг америция в объеме 0.02 мл.

## Результаты и обсуждение

Первая серия опытов проводилась в растворах  $HNO_3$  и  $HClO_4$  с постоянной ионной силой, равной 0.1 и 1, которая поддерживалась перхлоратом лития. Так как растворы  $HNO_3$  с заданным  $pH$  готовились разбавлением 0.1M  $HNO_3$  с последующим добавлением  $NH_4OH$ , то в этих опытах концентрация  $NO_3^-$ -ионов с ростом  $pH$  уменьшается (рис. 2а,б; 3а,б). Пики на полученных хроматограммах (рис. 1) группировались по методу, описанному в работе /12/ - пики, значения  $R_f$  которых лежат на одной прямой, относятся к одной комплексной форме (см. рис. 2). Точность определения  $R_f$  в пределах ошибок, указанных на рисунке. Далее составлялась графическая зависимость относительной площади пиков (в %), относящихся к одной ионной форме от  $pH$  раствора (рис. 3). Равновесия при  $[NO_3^-] = const$  ( $\mu = 0.1$  по  $LiNO_3$ ) показаны на рис. 5а и 6а. Очевидно, что гидролиз  $Am(III)$  в указанных условиях протекает по схеме:  $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III \rightleftharpoons IV \rightleftharpoons V$ . Заряд формы I определялся электромиграцией из соотношения  $Z_i = \frac{U_i}{U_0} Z_0$  (1), где  $Z_i$  и  $U_i$  - заряд и подвижность исследуемого иона, а  $Z_0$  и  $U_0$  - известного иона /14/. Для сравнения был выбран уранил-ион, заряд которого в  $HNO_3$  и  $HClO_4$  при  $pH = 1-2$  равен +2. При  $pH \geq 2.5$   $UO_2^{2+}$  начинает гидролизываться и непригоден для сравнения. Результаты опытов представлены в табл. 1. До  $pH = 2$   $Z = +2$  в  $HNO_3$  и  $+3$  в  $HClO_4$ .

Как известно /15/, зависимость типа  $lg K_p = f [A^-]$  (2) позволяет судить о заряде иона, поскольку

$$\frac{\partial \lg K_p}{\partial \lg [A^-]} = \frac{Z_k}{Z_a} - \bar{n} = - \frac{\nu}{Z_a} \quad (3), \text{ где}$$

$K_p$  - коэффициент распределения,  $[A^-]$  - концентрация аниона,  $Z_k$  - заряд катиона,  $Z_a$  - аниона,  $\bar{n}$  - среднее координационное число,  $\nu$  - заряд комплекса. Поэтому для определения заряда комплекса мы использовали зависимость  $R_m = f \lg [NO_3^-]$ , т.к.  $R_m \sim K_p^{1/2}$  (рис.4). Заряд формы I, определенный этим методом, оказался равен +1,7 при  $\mu = 0.1$  и +2 при  $\mu = 1$  (рис. 4, прямые 2 и 3). Концентрация лития при этом поддерживалась постоянной с помощью  $LiClO_4$ . Определение коэффициентов распределения  $Am(III)$  между растворами  $HClO_4$  и Дауэкс-50 x 8 ( $\mu = 0.1, LiClO_4$ ) показало, что заряд  $Am$  в  $HClO_4$  при  $pH = 1$  равен +3. Кроме того, добавление в раствор  $HClO_4$  при  $pH = 1$  ионов  $NO_3^-$  вызывает появление на хроматограммах второго пика с  $R_f$ , соответствующим значению  $R_f$  америция в  $HNO_3$ .

Таким образом, форма I в растворах  $HNO_3$  является мононитратом -  $Am(NO_3)^{2+}$ , что соответствует литературным данным [20]. В растворах  $HClO_4$  форма I является ионом  $Am^{3+}$ .

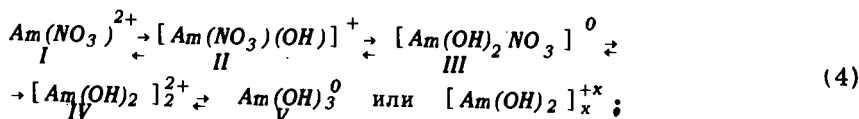
Форма II в  $HNO_3$  имеет  $Z = 0.86$  (прямая 1, рис. 4). Уменьшение заряда с увеличением  $pH$  может происходить только за счет гидролиза при сохранении в форме II иона  $NO_3^-$ , т.к. прямая 1 имеет  $\lg \alpha \neq 0$  (рис. 4). Добавление ионов  $NO_3^-$  в  $HClO_4$  при  $pH = 6$  вызывает появление на хроматограммах и при электромиграции пиков, соответствующих формам I и II в  $HNO_3$ . Это значит, что форма II в  $HNO_3$  имеет состав  $[Am(NO_3)(OH)]^+$ , а в  $HClO_4$  -  $Am(OH)^{2+}$ , что соответствует их подвижности при электромиграции.

Так как при электромиграции в  $HClO_4$  форма III имеет положительный заряд (~ в два раза меньше заряда формы II в  $HClO_4$ ) и ее  $R_f = 0$ , а в  $HNO_3$  эта форма нейтральна и ее  $R_f = 0$ , то форма III в  $HNO_3$  имеет состав  $[Am(OH)_2 NO_3]^0$ , а в  $HClO_4$  -  $Am(OH)^{2+}$  ( $R_f = 0$  имеют ионы с двумя  $OH^-$ -группами [12]).

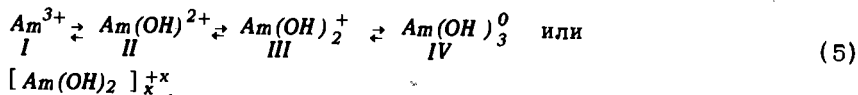
Форма IV в  $HNO_3$  имеет  $R_f > 0.8$  и не содержит  $NO_3^-$  -группы во внутренней координационной сфере (прямая 4, рис. 4). Зависимость  $R_f = f [pH]$  соответствует присутствию  $OH^-$  -групп (т.к.  $R_m = -x \lg [OH]_{\pm a}^{1/2}$ ). При электромиграции эта форма в виде отдельного пика не проявляется. Из работы /12/ следует, что подобными свойствами обладает димерная форма, т.е.  $[Am(OH)_2]_2^{2+}$ .

Форма V в  $HNO_3$  и форма IV в  $HClO_4$  имеют  $R_f = 0$  и не мигрируют в электрическом поле, и, т.к. при  $pH > 8$  достигается произведение растворимости гидроокиси америция, то естественно предположить, что эти формы соответствуют полимерной гидроокиси америция.

Суммируя все вышесказанное, можно предположить, что механизм гидролиза  $Am(III)$  выражается следующим образом (гидратация не учитывается для простоты записи): в  $HNO_3$  ( $\mu = 0.1 - 1$  по  $LiClO_4$  и  $LiNO_3$ )



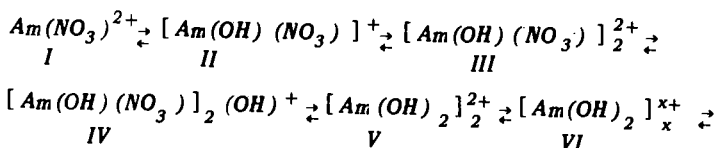
в  $HClO_4$  при  $\mu = 0.1$  ( $LiClO_4$ )



При рассмотрении равновесий 4,5 (рис. 3,6а) обнаруживается влияние концентрации фонового электролита ( $LiClO_4$  и  $LiNO_3$ ) на процесс гидролиза. Влияние электролита в настоящее время связывается с изменением активности ионов. По Самойлову /18/ изменение активности распределяемых ионов обусловлено изменением гидратации катионов электролитов. Литературные данные о влиянии знака гидратации катиона электролита на процесс гидролиза отсутствуют, поэтому были поставлены опыты по изучению гидролиза в присутствии катионов  $Na^+$

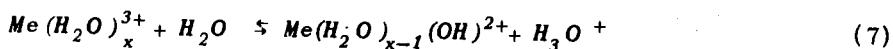
и  $K^+$ . Катион калия обладает высокой отрицательной гидратацией (т.е. это оводняющий катион), а  $Na^+$  обладает слабой положительной гидратацией, близкой к нулю. Результаты показаны на рис. 5-8. Как и в предыдущих опытах, разделение проводилось как на бумаге ватман-1, так и на бумаге *FN*-3. На бумаге ватман-1 пики на хроматограммах получались размытыми с высоким фоном вдоль хроматограмм (рис. 5б, в, 6б, в). Форму *III* на них обнаружить не удалось. Это было объяснено тем, что в присутствии катиона лития, обладающего высокой положительной гидратацией (обезвоживающий катион), форма *III*, имеющая две гидроксильные группы, взаимодействует с неподвижной фазой гораздо быстрее, чем в присутствии ионов  $K^+$  и  $Na^+$ . Нужно учесть, что ионы  $NO_3^-$  тоже обладают отрицательной гидратацией. Опыты, поставленные на бумаге *FN*-3 с гораздо меньшей скоростью элюции, дали сложную картину, показанную на рис. 7,8. Расшифровка этого спектра проводилась описанным выше методом. Форма *I* является мононитратом -  $Am(NO_3)^{2+}$ . Форма *II* имеет заряд +1 при  $NO_3^- \geq 0.03M$  (рис. 4, прямая 6), а заряд формы *III* при  $pH = 3.9$  равен +2 (при  $NO_3^- > 0.06 M$ ). Такое повышение заряда с увеличением  $pH$  можно объяснить димеризацией. Форма *IV* имеет  $R_f = 0$ , но при электромиграции она не образует отдельной зоны, превращаясь, очевидно, в форму *III*. Заряд формы *IV* близок к единице (рис. 4, прямая 7). Эти данные позволяют считать форму *IV* образующейся из формы *III* присоединением  $OH^-$ -группы, которая не входит во внутреннюю координационную сферу. Формы *V* и *VI* соответствуют по свойствам подобным формам в присутствии  $LiNO_3$ . Отрицательно заряженные комплексы с очень низкой подвижностью ( $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  см/в<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>) образуются при  $pH \geq 9.5$ . Таким образом, гидролиз в 0.1M растворах  $KNO_3$  и  $NaNO_3$  можно представить следующей схемой:





отрицательные коллоиды.

Процессы (5) и (6) соответствуют известному факту о том, что гидролитическая полимеризация ионов металлов начинается при концентрациях  $\sim 10^{-6}\text{M}$ . В присутствии ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  условия для димеризации резко улучшаются, т.к. уменьшение электронной плотности связи  $\text{O}-\text{H}$  в связанной воде обуславливает более легкое протекание реакций типа



и, соответственно, более раннее начало гидролиза.

Гидролиз такого типа ведет к образованию полиядерных комплексов. Механизм процессов (4) и (6) в общем соответствует теории гидролитической полимеризации Силлена - "ядро-звенья" /17/.

Надо отметить, что константы устойчивости 1-й и 2-й гидролизных форм, вычисленные для раствора в  $0,1\text{M LiNO}_3$  ( $\text{pH} = 3-4$ ), совпадают с литературными данными и равны  $2 \cdot 10^{11}$  и  $\sim 10^{21}$  соответственно /9/.

Уравнения (4) и (6) могут в некоторой степени не отражать истинного процесса в результате избирательной сорбции формы III в процессе (4) и формы IV в процессе (6), который может идти преимущественно по схеме  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{III} \rightleftharpoons \text{V} \rightleftharpoons \text{VI}$  (8).

В растворах нитратов гидроокись и предшествующие ей комплексы, очевидно, имеют в своем составе  $\text{NO}_3^-$  -группы. Но внешнесферные группы в комплексах затруднительно изучать методами, применяемыми

в данной работе. То же относится и к составу гидроокиси. Участие  $\text{NO}_3^-$  -иона в процессе гидролиза америция (III) при наличии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  проявляется значительно больше, чем в присутствии ионов  $\text{Li}^+$ . Это явление аналогично отмеченному в работе /18/ влиянию добавок ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  в раствор хлорида родия, которое смещает равновесие в сторону образования комплексов с большим числом ионов  $\text{Cl}^-$  в 1-й координационной сфере. Надо отметить, что при малых концентрациях электролита ( $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ ) наблюдается оводняющее действие, не только катионов, но и аниона,  $\text{NO}_3^-$ . Состояние америция (III) в чистых растворах  $\text{HNO}_3$  должно быть близким к состоянию в растворах с  $\text{NaNO}_3$ , т.к. ион  $\text{Na}^+$ , обладая энергией гидратации, близкой к нулю, почти не разрушает структуру воды.  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$ , наоборот, сильно разрушают структуру воды, что вызывает изменение скорости реакций обмена /19/.

Таким образом, в отличие от общепринятых взглядов /4-10,20/, гидролиз америция (III) начинается при низких значениях  $\text{pH}$  (1,0-2) и является сложным процессом. Очевидно, что при таких низких значениях  $\text{pH}$  гидролиз может быть обусловлен только процессами, которые соответствуют уравнению (7).

Автор благодарен С.А. Плешуковой за помощь в проведении экспериментов.

#### Выводы

1. Изучен гидролиз ионов америция (III) ( $10^{-6}\text{M}$ ) в растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  с постоянной ионной силой в интервале  $\text{pH} = 1-11$ .
2. Показано различное влияние на процесс гидролиза ионов с положительной и отрицательной энергией гидратации.
3. Доказано, что с помощью распределительной хроматографии на бумаге можно получить достоверные данные о процессах гидролиза.

## Литература

1. E.K.Hulet, D.D.Bode. *Int.Rev.Sci.*, 4, 1 (1971-72).
2. "Symposium sur less elements transuraniens", Liege, 21-22 Avrill (1969).
3. У. Мец, Г. Уотербери. Аналитическая химия трансурановых элементов. Атомиздат (1967).
4. Е.В. Егоров, С.Б. Макарова. Ионный обмен в радиохимии. Атомиздат (1971).
5. И.Е. Старик, Ф.Л. Гинзбург. *Радиохимия*, 3, 6, 685 (1961).
6. B.Marin, T.Kikindai, *C.r.Acad.Sc.Paris*, C268, 1, 1-4 (1969).
7. Desire Bernard. "Determination de la premiere constante d'hydrolyse d'elements (111)-4f et 5f". These la faculte des sciences de Paris (1968).
8. R.Guillaumont et al. *C.r.Acad.Sc.Paris*, 268, 140 (1969).
9. Электромиграционный метод в физ. хим. и радиохим. исследованиях. стр. 125, Москва, Атомиздат (1971).
10. S.H.Eberle. KFK-1136, Karlsruhe (1970).
11. В.В. Фомин. *Радиохимия*, 9,6, 652 (1967).
12. Ю.С. Короткин. Препринт ОИЯИ, P6-6402 (1972).
13. Ю.С. Короткин. *Радиохимия*, 13, 1, 137 (1971).
14. И.Е. Старик. "Основы радиохимии", стр. 570, Наука (1969).
15. В.В. Фомин и др. *ЖФХ*, 29, 11, 2042 (1955).
16. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов, М., Изд. АН СССР (1957).
17. L.Sillen. *Acta Chem.Scand.*, 8, 299, 318 (1954).
18. К.А. Бурков и др. *ЖНХ*, 15, 6, (1601 (1970).
19. Куприк и др. *ЖОХ*, XI 1, 111 (1971).
20. А.И. Москвин. *Радиохимия*, 2, 141 (1959).

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 апреля 1972 года.

Таблица

Определение заряда америция в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  (ватман-1, 0,1M  $\text{LiClO}_4$  )

	Ион	$U - (\text{см/в}^{-1} \text{сек}^{-1})$ $\text{pH} = 1$	$U$	
			$Z_k$	$\text{pH} = 2$ $Z_k$
$\text{HNO}_3$	$\text{UO}_2^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	+2	$3,0 \cdot 10^{-6}$ +2
	$\text{Am}^{(3-x)}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	+2,1	$3,0 \cdot 10^{-6}$ +2
$\text{HClO}_4$	$\text{UO}_2^{2+}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	+2	
	$\text{Am}^{(3-x)}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	+2,93	

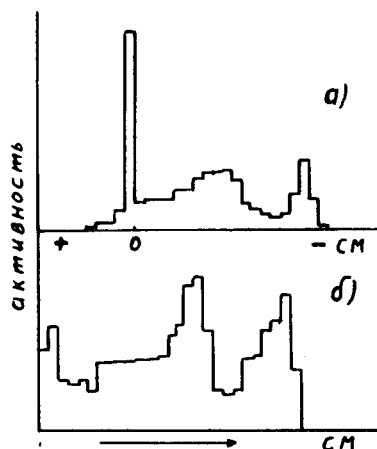


Рис. 1. Разделение гидролизных форм америция а) - электрофорез,  $pH = 5,2$   $LiClO_4$  -  $0,1$  М,  $V = 40$  в/см, 120 мин; б) бумажная хроматография,  $pH = 6,9$   $HClO_4 + LiClO_4$ ,  $\mu = 0,1$ .

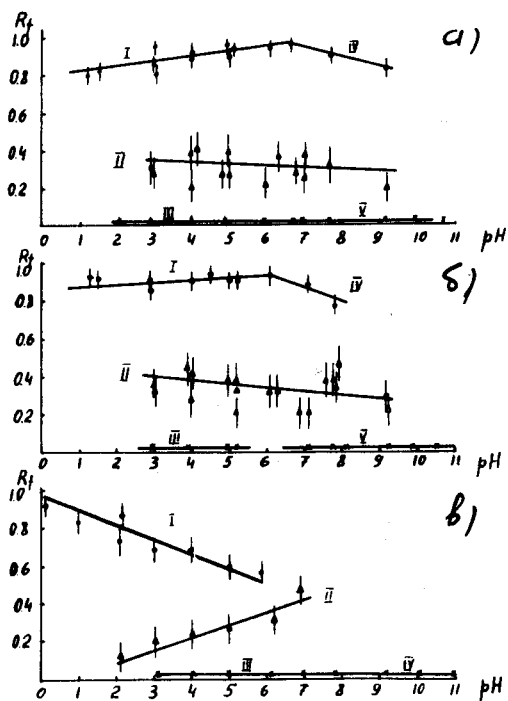


Рис. 2. Зависимость  $R_f$  гидролизных форм от  $pH$  а) -  $LiClO_4$  -  $1$  М; б)  $LiClO_4$  -  $0,1$  М (в  $HNO_3$ ); в)  $LiClO_4$  -  $0,1$  М (в  $HClO_4$ ).

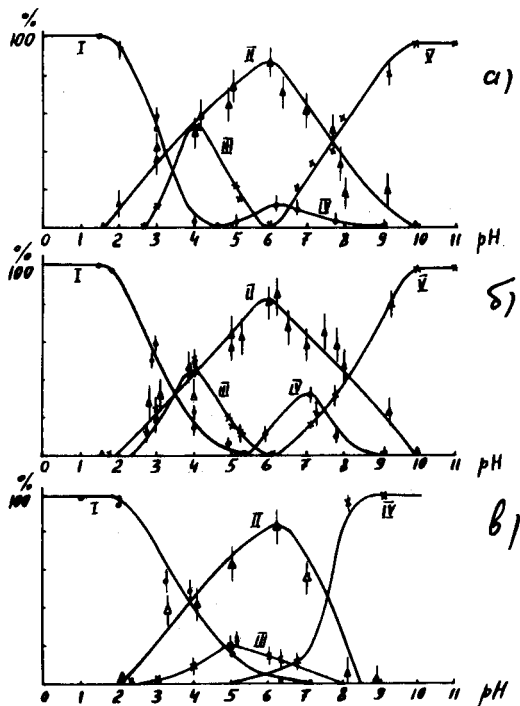


Рис. 3. Распределение гидролизных форм  $Am(III)$  в зависимости от (а,б,в - то же, что на рис. 2).

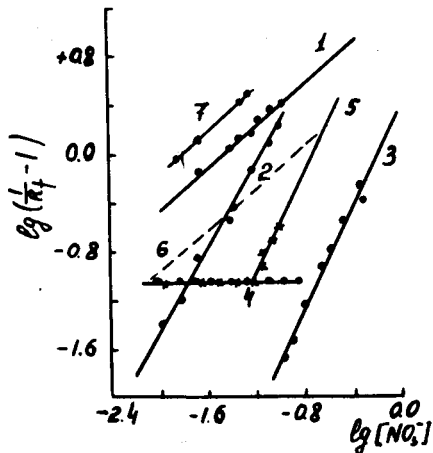


Рис. 4. Определение заряда гидролизных форм  $Am(III)$  в  $LiNO_3$  :  
 1 - форма II , 2 и 3 - форма I, 4 - форма IV; в  $KNO_3$  : 5 - III ; 6 - II ;  
 7 - IV .

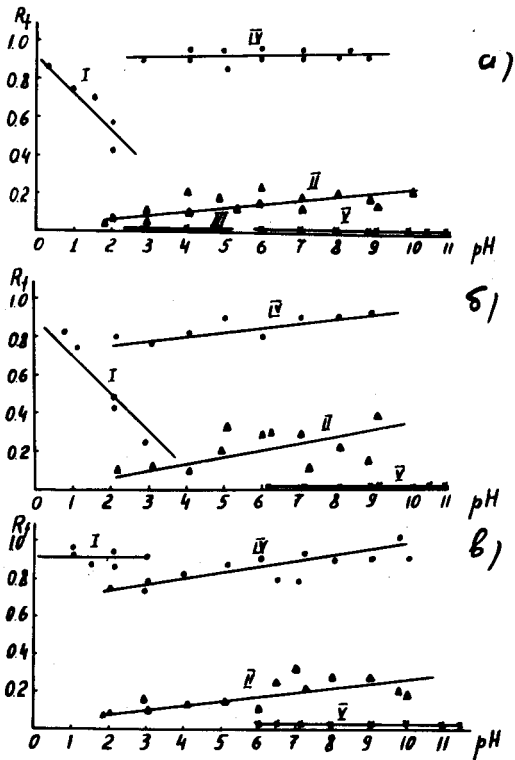


Рис. 5. Зависимость  $R_f$  гидролизных форм от pH на ватман-1. а) -  $0,1M LiNO_3$ ; б)  $0,1M NaNO_3$ ; в)  $0,1M KNO_3$ .

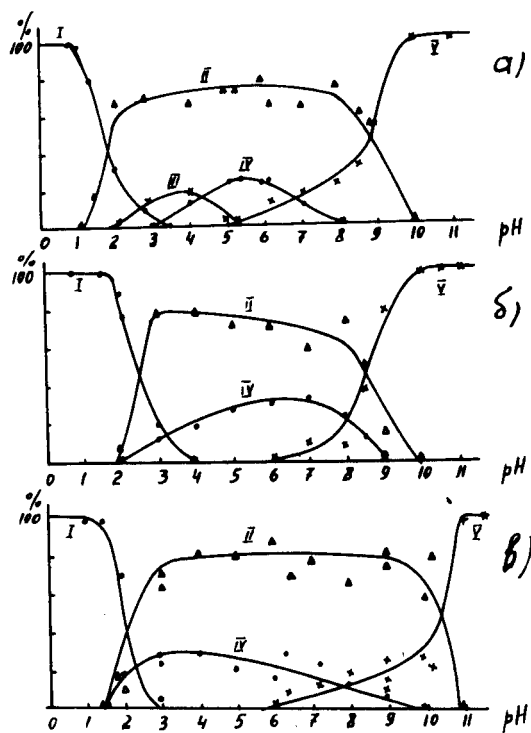


Рис. 6. Распределение гидролизных форм  $\text{Am(III)}$  в зависимости от  $\text{pH}$  на ватман-1. а) -  $\text{LiNO}_3$ ; б)  $\text{NaNO}_3$ ; в)  $\text{KNO}_3$ .



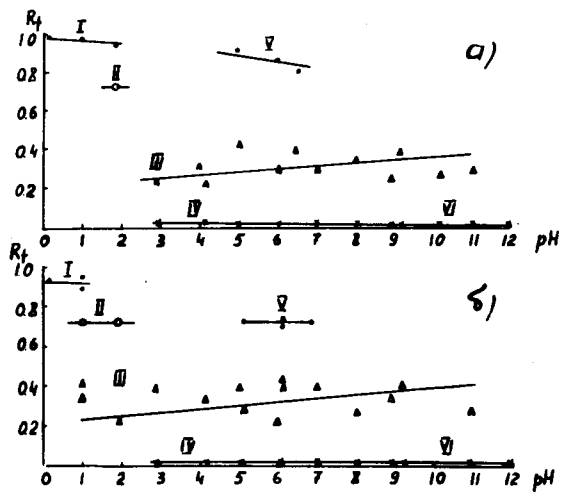


Рис. 7. Зависимость  $R_f$  гидролизных форм от  $pH$  на  $FN -3$ ; а)  $0,1M KNO_3$ ; б)  $0,1M NaNO_3$ .

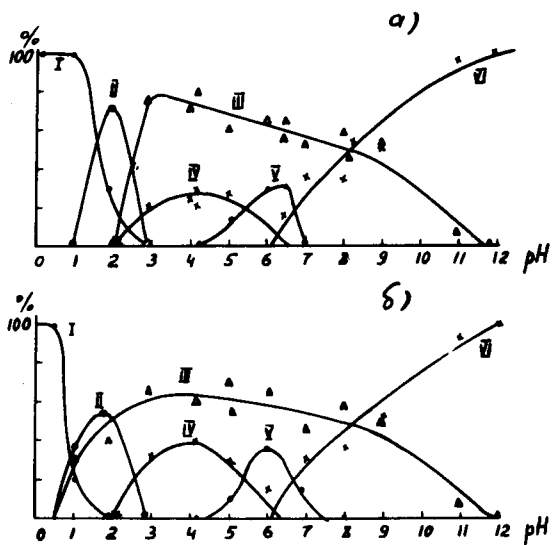


Рис. 8. Распределение гидролизных форм  $Am(III)$  в зависимости от  $pH$  на  $FN -3$ ; а)  $KNO_3 - 0,1M$ ; б)  $NaNO_3 - 0,1M$ .