

26/VI-

К-687

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

2209/2-72

P6 - 6404



Ю.С.Короткин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА  
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

III. Гидролиз америция и кюрия  
в растворах чистой азотной кислоты

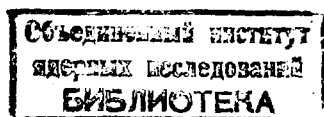
1972

Ю.С.Короткин

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА  
ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

III. Гидролиз америция и кюрия  
в растворах чистой азотной кислоты

Направлено в журнал "Радиохимия"



Работами И.Е. Старика и сотрудников<sup>/1,2/</sup> было установлено, что для гидролизующихся элементов существуют характерные зоны  $pH$ , в которых адсорбция микроконцентраций радионуклидов максимальна. Имеются все основания полагать, что в этом случае повышение адсорбционной способности вызвано образованием микроконцентраций термодинамически неустойчивых продуктов гидролиза, постепенно ассоциирующих в коллоиды труднорастворимых гидроокисей. Данные этих работ позволили сделать вывод о том, что при  $pH$  максимальной адсорбции америция (6,0–7,0) существуют нейтральные формы типа  $[Am(OH)_x(NO_3)_{3-x}]^0$ , а начало гидролиза  $Am$  относится к  $pH > 3,5-4,0$ . Из работы Н.Г. Самарцевой<sup>/3/</sup> по адсорбции америция ( $10^{-10}M$ ) на платине следует, что гидролиз  $Am$  начинается при  $pH = 2,0-2,5$ . Там же отмечается, что состояние  $Am$  в растворе в области максимальной его сорбции на платине при  $pH = 3,5-7,0$  совершенно различно для малых и больших значений  $pH$ . Результаты этих работ не позволяют сделать выводов о конкретных формах и механизме гидролиза америция (III) в растворах чистых кислот. В работе<sup>/4/</sup> по исследованию гидролиза америция в растворах электролитов было высказано предположение, что гидролиз  $Am$  в растворах  $HNO_3$  подобен его гидролизу в разбавленных растворах  $NaNO_3$  (в  $HNO_3$ ).

Для выяснения механизма гидролиза  $Am$  и  $Cm$  в  $HNO_3$  в настоящей работе применялись методы распределительной бумажной хроматографии с обращенными фазами, электромиграции, ионного обмена и простой бумажной хроматографии. Экспериментальная часть подробно описана в предыдущей работе <sup>/4/</sup>.

Результаты опытов по бумажной хроматографии и электромиграции в различных условиях представлены на рис. 1. Характер зависимости подвижности америция от  $pH$  раствора говорит об образовании новых комплексных ионов с увеличением  $pH$ . Кривые с одинаковым номером ( $I-I$ ;  $II-II$  и т.д.) относятся к одному опыту (хроматограмме) и показывают появление новых форм америция даже в виде отдельных пиков на хроматограммах. Эти изменения могут быть вызваны двумя причинами: или уменьшением концентрации  $H^+$ -ионов в растворе, конкурирующих при адсорбции с ионами америция, или началом образования продуктов гидролиза америция. Факт появления 2-го пика ( $pH = 2,5$ ) при хроматографии с  $10^{-2} M$  раствором ДЭГФК в качестве неподвижной фазы (рис. 1,  $II-III$ ) говорит о том, что гидролиз является решающим фактором изменений зависимости  $R_f = f(pH)$  (рис. 1). В чистой  $HNO_3$  (кривые  $III-III$ ) эти изменения происходят при  $pH = 1,2; 2,1; 2,8; 3,7$ . При электромиграции в  $HNO_3$  (кривая 1) и  $HClO_4$  (кривая 2) изменения происходят при  $pH = 1$ .

Определение состава образующихся комплексных ионов производилось распределительной хроматографией по методу, описанному в работах <sup>/4,5/</sup>. Пример разделения гидролизных форм  $Am$  приведен на рис. 2 и 3. Распределение комплексных форм  $Am$  и  $Cm$  в зависимости от  $pH$  показано на рис. 4 и 5.

Так же, как при гидролизе  $Am$  в растворах электролитов <sup>/4/</sup>, заряд формы  $I$  равен  $+2$ , а заряд формы  $II$  —  $+1$  (по графику зависимости  $R_m = f[NO_3^-]$  <sup>/4/</sup>). Электромиграционное определение заряда форм  $I$  и  $II$  сравнением с подвижностью иона  $UO_2^{2+}$  <sup>/4/</sup> дало аналогичные результаты.  
Ди-2-этилгексилортофосфорная кислота.



Казалось интересным более детально проверить влияние концентрации катионов  $Li^+$  и  $NH_4^+$  (нулевая гидратация) на процесс гидролиза америция. Результаты представлены на рис. 6. Из них следует, что добавление в чистую  $HNO_3$  ионов  $Li^+$  и  $NH_4^+$  при  $pH < 2$  подавляет гидролиз и смещает равновесие в сторону образования нитратных комплексов америция. Та же операция при  $pH > 4$  оказывает обратное действие. Кривые для иона  $K^+$  лежат выше кривых иона  $NH_4^+$ .

Смещение равновесия в сторону образования комплексов с большим числом атомов хлора наблюдалось для хлорида родия при добавлении ионов  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$  и  $NH_4^+$ <sup>/6/</sup>, правда, в условиях, далеких от гидролиза.

Таким образом, при изучении комплексообразования при высокой ионной силе ( $\mu \geq 0,01$ ) в области, близкой к гидролизу, всегда есть опасность получить недостоверную картину равновесий в растворе. Например, гидролиз  $Am$  по данным, полученным с помощью экстракции в ТТА<sup>x/</sup> ( $\mu = 0,01$ ) и ДЭГФК ( $\mu = 0,1$ ), начинается при  $pH = 5$ <sup>/7/</sup>, в то время как в чистой  $HNO_3$ , при использовании 0,01М ДЭГФК в качестве неподвижной фазы,  $Am$  при  $pH = 3$  загидролизован на 20% (см. рис. 1, кривые II-II).

Гидролиз микроколичеств ( $10^{-10} M$ ) америция (3+) и юрия (3+), начинающийся при  $pH = 0,5$ , обусловлен, очевидно, процессами диссоциации молекул воды, входящих во внутреннюю сферу комплекса. В недавно опубликованной работе<sup>/8/</sup> показано, что микроколичества ( $10^{-11} M$ ) иттрия в растворах чистой хлорной кислоты существуют в виде гидратированного трехзарядного катиона лишь до  $pH = 0,5-0,8$ . При больших значениях  $pH$  процесс гидролиза приводит к сорбционной неоднородности иттрия.

Отмеченное в этой же работе<sup>/8/</sup> значительное различие полученных значений начала гидролиза иттрия с данными работы<sup>/8/</sup> ( $pH = 5,5$  для концентраций иттрия 0,025–1М в 3М  $LiClO_4$ ) может быть связано с указанным выше влиянием ионов лития на процесс гидролиза, а не только с различными концентрационными уровнями и ионной силой.

---

x/ Теноилтрифторацетон.

## Выводы.

1. Исследован механизм гидролиза  $As$  и  $Sb$  в растворах чистой  $HNO_3$  до  $pH \leq 5,5$ .
2. Отмечено, что добавление ионов  $Li^+$  и  $NH_4^+$  в  $HNO_3$  подавляет гидролиз и смещает равновесие в сторону образования нитратных комплексов при  $pH < 2$ . При низких  $pH > 4$  та же операция оказывает обратное действие.

## Литература

1. И.Е. Старик, Ф.Л. Гинзбург. Радиохимия, 3, 6, 685 (1961).
2. И.Е. Старик. Основы радиохимии, изд. "Наука", 1969.
3. А.Г. Самарцева. Радиохимия, 11, 5, 502 (1969).
4. Ю.С. Короткин. Препринт ОИЯИ, Р6-6402, Дубна, 1972.
5. Ю.С. Короткин. Препринт ОИЯИ, Р6-6403, Дубна, 1972.
6. К.А. Бурков и др. ЖНХ, 15, 6, 1601 (1970).
7. R.Guillaumont et al. C.R.Acad.Sci., Paris, 268, 140 (1969).
8. Н.Д. Бегенков, В.Д. Пузако, Ю.Г. Егоров. Радиохимия, 13, 5, 751, 755 (1971).
9. G.Biederman, L.Ciavatta. Arkiv för kemi., 22, 253 (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 апреля 1972 года.

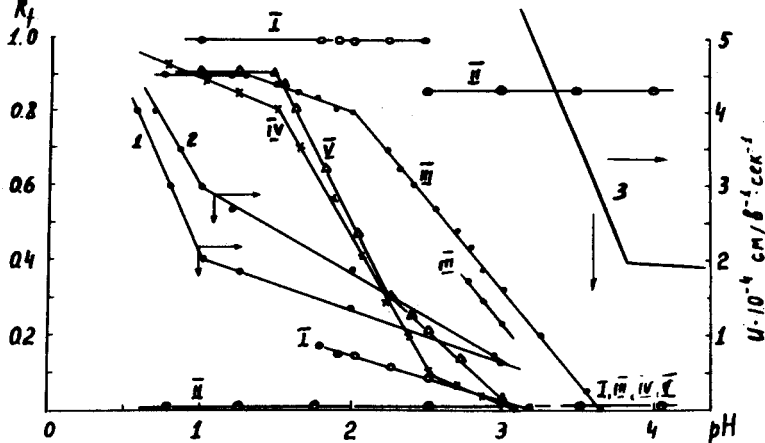


Рис. 1. Зависимость подвижности ионов америция от pH (ватман - 1).  
 Электромиграция: 1 -  $\text{HNO}_3$ , 2 -  $\text{HClO}_4$ , 3 -  $\text{HNO}_3 + 0,1\text{M LiNO}_3$   
 ( $U_3 = 10 U_{1,2}$ ) ; бумажная хроматография: I - 50%  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HNO}_3$ ,  
 II -  $\text{HNO}_3$ , бумага пропитана 0,01M Д2ЭГФК, III -  $\text{HNO}_3$ , IV -  
 10%  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HNO}_3$ , V - 10% диоксана +  $\text{HNO}_3$ .

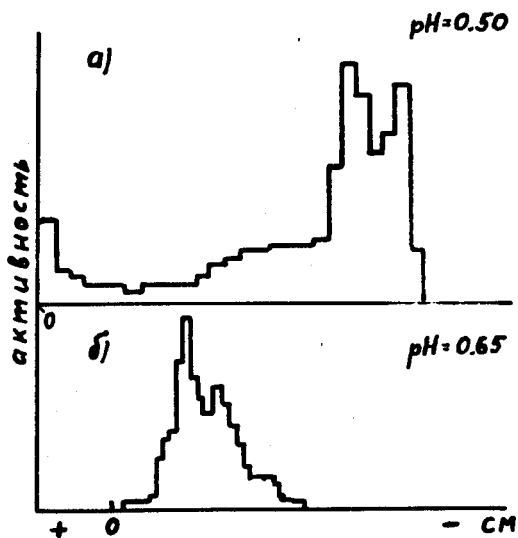


Рис. 2. Разделение гидролизных форм америция: а) бумажная хроматография -  $\text{pH} = 0,50$ ; б) электромиграция -  $\text{pH} = 0,65$ .



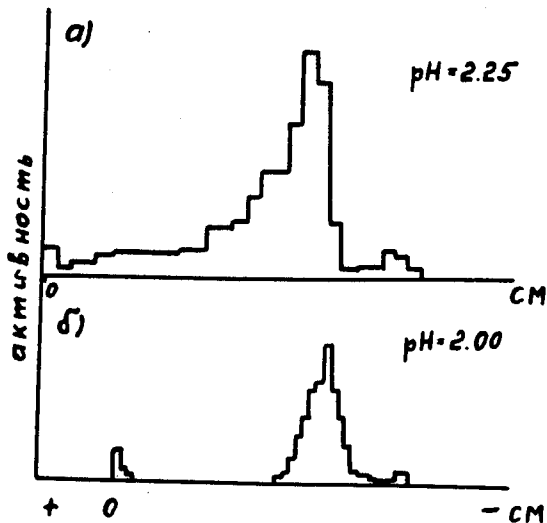


Рис. 3. Разделение гидролизных форм америция: а) бумажная хроматография -  $pH = 2,26$ ; б) электромиграция -  $pH = 2,00$ .

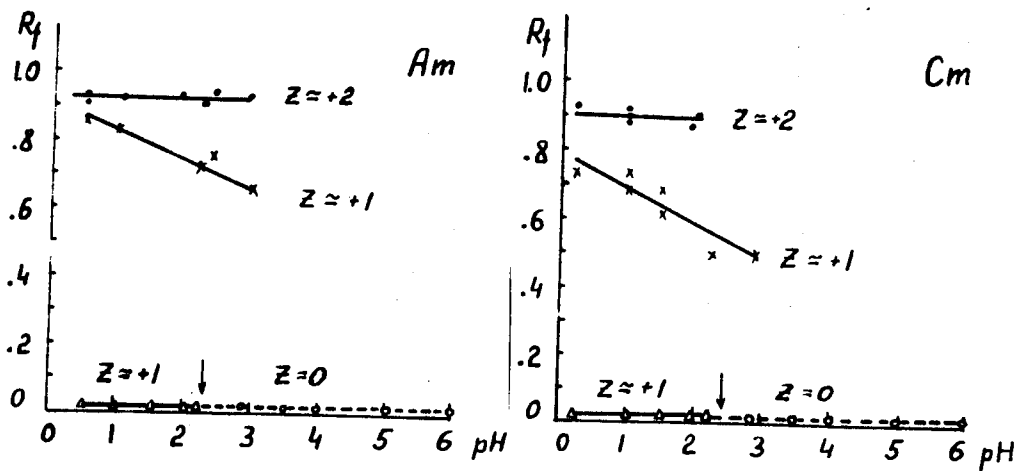


Рис. 4. Зависимость  $R_f$  гидролизных форм америция и кюрия от  $pH$ .

Рис. 5. Отношение гидролизных форм амерция и юрия в зависимости от pH .

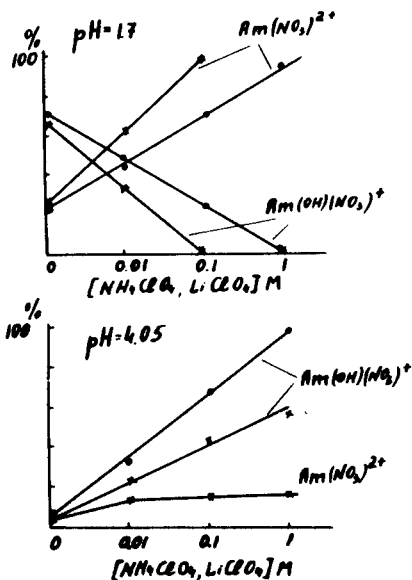
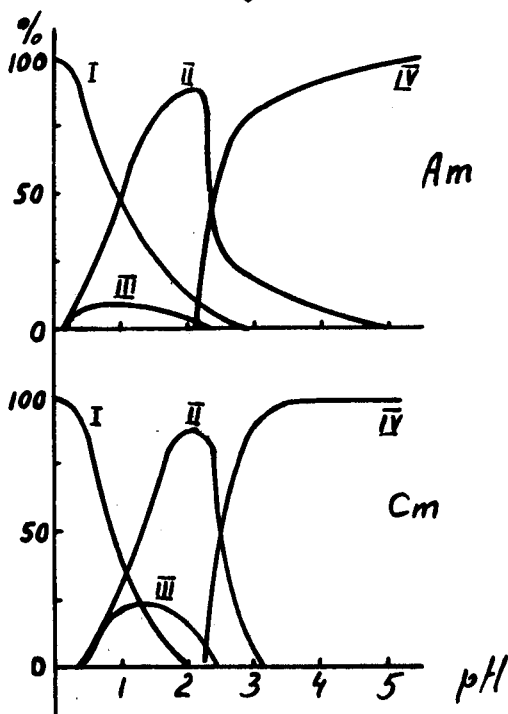


Рис. 6. Влияние концентрации катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  на гидролиз Am при  $\text{pH} = 1,70$  и  $\text{pH} = 4,05$ . —•—  $\text{Li}^+$ ; —•—  $\text{NH}_4^+$ .