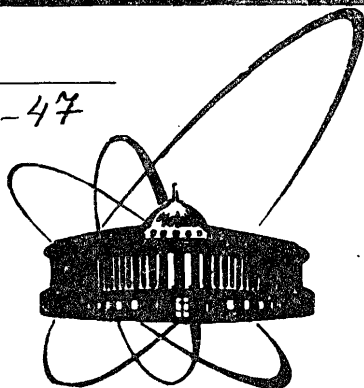


(13)

Гу...
312

P-47



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-86-829

Ф.Рёш, М.Миланов, Чан Ким Хунг, Р.Людвиг,
Г.В.Букланов, В.А.Халкин

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ ИОНОВ
РАДИОНУКЛИДОВ БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ
Подвижности и гидролиз ионов $Np(V)$
в перхлоратных растворах

Направлено в журнал "Radiochimica Acta"

1986

Изучение гидролиза нептуния в различных валентных состояниях, в частности, в наиболее устойчивом пятивалентном состоянии, до сих пор остается заслуживающей внимания задачей исследования химических форм элемента. Первая константа гидролиза нептуноилиона

$$\beta_1 = [\text{NpO}_2(\text{OH})][\text{H}^+][\text{NpO}_2^+]^{-1} \quad (I)$$

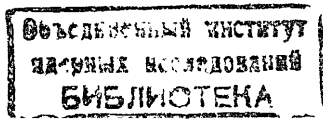
определялась неоднократно различными методами в растворах с содержанием нептуния 10^{-2} – 10^{-5} моль/л (табл. I), за исключением работы ^{/7/}, выполненной с ^{239}Np без носителя.

Таблица I. Величины первой константы гидролиза $\text{Np}(V)$

$$\beta = [\text{NpO}_2\text{OH}][\text{H}^+][\text{NpO}^+]^{-1}$$

Метод определения	Условия	$\rho\beta_1$	Литература
Потенциометрия		8,07	/1/
Расчетная оценка		10,08	/2/
Расчетная оценка		10	/3/
Потенциометрия	$\mu \approx 0,02$; 296,1 K	8,9	/4/
Спектрофотометрия	$\mu \approx 0,001$; 293,1 K	8,9	/4/
Растворимость	$\mu = 1,0$; 298,1 K	9,32	/5/
Растворимость	$\mu = 1,0$; 298,1 K	11,67(62)	/6/
Экстракция	$\mu = 0,2$; 298,1 K	9,84	/7/

В щелочных растворах с $\text{pH} \geq 12$, электрофоретическими и ионообменными методами были обнаружены анионные формы $\text{Np}(V)$ ^{/4,8/}. Детальное изучение растворимости $\text{NpO}_2(\text{OH})$ в зависимости от концентрации водородных ионов, с использованием мелкопористых мембран ^{/6/} для разделения осадка и раствора, позволило на основании математической обработки результатов измерений сделать заключение о том, что при $\text{pH} \leq 13$ образуется только один гидрооксоанион $[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^-$, и впервые определить вторую константу гидролиза $\rho\beta_2 = 23,11$. Однако обращает на себя внимание то, что первая константа гидролиза, приведенная в работе ^{/6/}, примерно на два порядка меньше констант, рассчитанных на основании результатов экспериментов другими авторами ^{/1,4,5,7/}. Поэтому



мы посчитали целесообразным провести определение обеих констант гидролиза принципиально иным, чем ранее применявшиеся, методом. Таким методом является горизонтальный низковольтный электрофорез ионов в растворах фоновых электролитов без стабилизирующих наполнителей, например, бумаги или кварцевого порошка. Мы использовали для этого разработанный нами вариант метода, основанный на многократном прямом измерении на протяжении одного опыта скорости электромиграции радиоэлемента без носителя /9-11/. Достоверность полученных с его помощью результатов была нами проверена ранее при определении индивидуальных подвижностей ионов, констант гидролиза и комплексобразования висмута, иттербия и лантана /12-15/.

В настоящей работе приводятся результаты наших измерений подвижности $\text{Np}(Y)$ в интервале $1 \leq \text{pH} \leq 13$ и рассчитанные на их основе константы гидролиза и индивидуальные подвижности ионов, находящихся в равновесной системе.

Экспериментальная часть

Работа выполнена с короткоживущим изотопом ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,35$ дн., β^- , γ) без носителя. Для его получения мы воспользовались хорошо известным генераторным методом выделения дочернего радионуклида из ^{243}Am ($T_{1/2} = 7370$ лет, α) /16/. Выделенный препарат ^{239}Np подкисляли HNO_3 до 8 моль/л и восстанавливали нептуний до четырехвалентного состояния гидразином. Из этого раствора нитратный комплексный анион $\text{Np}(IV)$ сорбировали в заполненной анионообменной смолой Дауэкс Ix8 200-400 меш хроматографической колонке /17/. Колонку промывали HNO_3 8 моль/л для удаления возможных загрязнений америцием и гидразином и вымывали нептуний 0,1-1 моль/л HNO_3 .

Раствор упаривали досуха, добавляли воду и упаривали повторно в пробирке с коническим дном, после чего активный осадок растворяли в 0,25 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{HNO}_3 - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaNO_2 . В результате последних операций элемент стабилизировался в состоянии $\text{Np}(Y)$ (/3/, с.33-41; /7/). Полученный раствор имел удельную объемную активность 100-200 МБк/мл.

Зависимость скорости и направления электромиграции нептуния от концентрации водородных ионов изучали в растворах фоновых электролитов при $T = 298,1$ (I) К и ионной силе $\mu = 0,1$, содержащих HClO_4 , NaClO_4 и NaOH . Для стабилизации нептуния в пятивалентном состоянии брали NO_2^- или N_2H_5^+ , их концентрация в растворах была порядка $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В нескольких экспериментах, чтобы исключить возможное влияние на подвижность нептуния различных эффектов, связанных с ультрамикроразмерными нептуния-239 в растворах, к фоновым

электролитам добавляли нептуний до концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($^{237}\text{NpO}_2^+$). Была поставлена также отдельная серия опытов по определению подвижности $^{239}\text{Np}(Y)$ в кислых и нейтральных растворах $\text{HNO}_3 - \text{KNO}_3$, $\text{HCl} - \text{NaCl}$, $\mu = 0,1$ и $\mu = 1,0$. Все растворы готовили из реактивов квалификации хч и чда и бидистиллированной воды. Концентрация водородных ионов в растворах определялась рН-метром ВУ-77 со стеклянным электродом. Калибровка прибора проводилась стандартными буферными растворами производства VEB Feinchemie Sebnitz DDR.

Скорости миграции ионов $\text{Np}(Y)$ измерялись в стеклянной трубке диаметром 3 мм и длиной 40 см с помощью сцинтилляционного детектора $\text{NaI}(\text{Tl})$, регистрировавшего α - и γ -излучение ^{239}Np . Детектор непрерывно сканировал трубку в процессе эксперимента, одновременно с помощью многоканального амплитудного анализатора, работающего в мультискейлерном режиме, записывались время и расстояние, пройденное активной зоной с начала опыта /9,10/.

Непрерывный обмен электролита в сосудах, в которые были погружены платиновые электроды, обеспечивалось постоянно рН в электромиграционной трубке, а подсоединение этой трубки к электродным сосудам через гидродинамические сопротивления - ядерные фильтры с диаметром отверстий ≈ 30 нм - обеспечивало отсутствие в ней потоков жидкости, искажающих форму активной зоны и влияющих неконтролируемым образом на скорость миграции ионов /11/. В экспериментах с $\text{Np}(Y)$ об отсутствии отмеченных выше факторов свидетельствовали практически постоянные полуширины активных зон и скорости миграции ионов в течение 1,5-2 часов электрофореза /11/. Чтобы получить относительно узкую активную зону, в электромиграционную трубку вводили микрошприцем не более 5 мкл раствора ^{239}Np с рН и с μ , близкими к раствору фонового электролита. Подвижность нептуния определялась при постоянном градиенте электрического поля $E = 10,00$ (I) В·см⁻¹.

Результаты и обсуждение

Результаты наших экспериментов по определению брутто-подвижности $\text{Np}(Y)$ в зависимости от рН растворов фоновых электролитов представлены на рисунке. Они подтвердили имеющиеся сведения об образовании анионных форм $\text{Np}(Y)$ /4,8/ в щелочных растворах и позволили обнаружить ранее неизвестный эффект: более высокую, примерно на 50%, подвижность катионов нептуния в нейтральных растворах по сравнению с кислотами. Эффект сохранялся независимо от присутствия в растворах NO_2^- либо N_2H_5^+ , при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $^{237}\text{NpO}_2$ в фоновом электролите и при увеличении ионной силы до $\mu = 1,0$, а так-

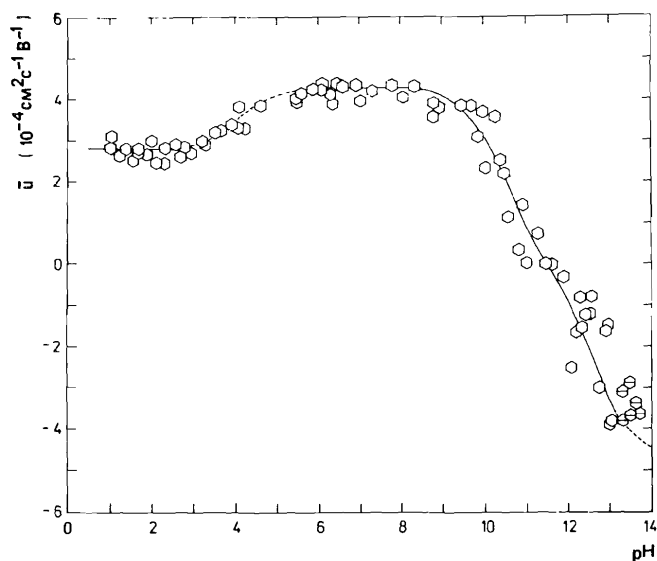


Рис. Зависимость подвижности Np(V) от pH в растворах фоновых электролитов $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4 - \text{NaOH}$ $\mu = 0,1$; NO_2^- или $\text{N}_2\text{H}_5^+ \approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л 298,1 К.

же в хлоридных и в нитратных растворах фоновых электролитов (табл.2). Для объяснения эффекта логично предположить, что он связан, во-первых, с различными валентными состояниями нептуния в кислых и нейтральных растворах, либо, во-вторых, со взаимодействием Np(V) и водородных ионов, концентрация которых была единственным переменным параметром в этой серии опытов.

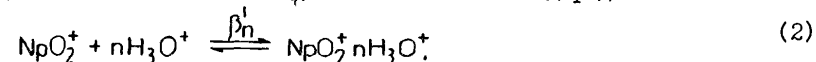
Если исходить из первого предположения, то тогда необходимо сделать допущение о том, что однозарядный ион Np(V) неустойчив в растворах с $\text{pH} > 3$ и окисляется, даже в присутствии NO_2^- или N_2H_5^+ , до более подвижного двухзарядного иона Np(VI) . Это нам кажется невероятным, так как хорошо известно, что нитраты и гидразин в слабокислых растворах быстро восстанавливают Np(VI) до Np(V) [18]. Хотя эти реакции исследовались в растворах с относительно высокими концентрациями ионов H^+ , Np(VI) и ионными силами, но из данных, приведенных в [18], следует, что их скорости обратно пропорциональны $[\text{H}^+]$ и т.д. Это позволяет сделать заключение о том, что и в наших условиях

Таблица 2. Подвижности Np(V) в кислых и нейтральных растворах фоновых электролитов различного химического состава. $T = 298,1$ (I) К

μ	$\bar{u}_{\text{Np(V)}} (10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1})$					
	$1 \leq \text{pH} \leq 2$			$5,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$		
0,1	Na(H)ClO_4	K(H)NO_3	Na(H)Cl	NaClO_4	KNO_3	NaCl
I,0	+2,80(I5)	+2,35(I5)	+2,25(I0)	+4,15(I5)	+3,90(20)	+3,80(20)
	+2,25(20)	+1,80(20)	+1,15(20)	+2,80(I0)	+2,70(I5)	+2,35(I5)

характер процесса не должен меняться и, следовательно, во всем интервале концентраций водородных ионов мы имеем дело только с Np(V) .

Различную подвижность нептуноилиона в кислых и нейтральных растворах можно, по нашим представлениям, объяснить, исходя из второго предположения о его взаимодействии с ионами водорода:



Соображения о возможном протонировании NpO_2^+ уже неоднократно высказывались ранее при рассмотрении природы каталитического влияния ионов H^+ на некоторые окислительно-восстановительные реакции нептуния [19; 18], с.11,93). Характер взаимодействия протонированных ионов с водой, очевидно, должен быть иным, чем у NpO_2^+ . По-видимому, по отношению к $\text{NpO}_2^+ n\text{H}_3\text{O}^+$ происходит увеличение микровязкости воды, за счет образования водородных связей этого катиона с молекулами воды и, следовательно, со всей структурой растворителя.

С ростом pH убывает вероятность реакции (2), и в нейтральных растворах присутствуют преимущественно слабо гидратированные катионы NpO_2^+ , для которых вязкость растворов при движении в электрическом поле должна быть меньше, чем для протонированного нептуноила.

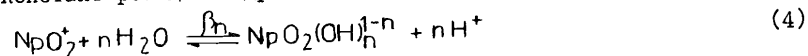
Основываясь на модельных представлениях, соответствующих уравнению (2), зависимость $\bar{u}_{\text{Np(V)}} = f([\text{H}^+])$ можно записать в следующем виде:

$$\bar{u}_{\text{Np(V)}} = \frac{u_i^0 (\text{NpO}_2^+) + u_i^0 (\text{NpO}_2^+ n\text{H}_3\text{O}^+) \beta_1^1 [\text{H}^+] + \dots + u_i^0 (\text{NpO}_2^+ n\text{H}_3\text{O}^+) \beta_n^1 [\text{H}^+]^n}{1 + \beta_1^1 [\text{H}^+] + \dots + \beta_n^1 [\text{H}^+]^n} \quad (3)$$

где u_i^0 - индивидуальные подвижности ионов нептуния, образующих равновесную систему. Решение уравнения (3) показало, что рассчитанная функция $\bar{u}_{\text{Np(V)}} = f([\text{H}^+])$ (пунктирная кривая на рис.1) наилучшим образом совпадает с результатами наших измерений подвижности ионов Np(V) в интервале $2,5 \leq \text{pH} \leq 4,5$ при $n = 1$ и $\beta_1^1 \approx 10^4$.

Следовательно, в кислых растворах ($\text{pH} \leq 2,5$) $\text{Np}(Y)$, вероятно, находится преимущественно в форме монопротонированного иона нептуноила, а при $\text{pH} \geq 4,5$ – нептуноила и его гидроксильных комплексов.

Основываясь на сделанном выше заключении, для расчета равновесных констант реакций гидролиза пятивалентного нептуния



мы использовали величины подвижностей, определенные нами в интервале $5,5 \leq \text{pH} \leq 13$. В этом интервале pH мы приняли, исходя из результатов работы /6/, что в уравнении (4) $n = 1,2$. При таком допущении брутто-подвижность $\text{Np}(Y)$ должна описываться следующим уравнением:

$$\bar{u}_{\text{Np}(Y)} = \frac{u_{(\text{NpO}_2^+)} \cdot [\text{H}^+]^2 + u_{(\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-)} \cdot \beta_2}{[\text{H}^+]^2 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2} \quad (5)$$

Уравнение (5) решалось методом наименьших квадратов по программе MINUIT /20/. На рисунке сплошной линией показана хорошо совпадающая с экспериментальными данными зависимость $\bar{u}_{\text{Np}(Y)} = f([\text{H}^+])$, рассчитанная с использованием следующих величин постоянных членов уравнения (5):

$$\text{p}\beta_1 = 10,45(25), \quad \text{p}\beta_2 = 21,95(35)$$

$$u_{(\text{NpO}_2^+)} = 4,2(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}, \quad u_{(\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-)} = -4,55(30) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}.$$

Показательно, что абсолютные величины индивидуальных подвижностей катиона и аниона $\text{Np}(Y)$ получились практически одинаковыми. Этого можно было ожидать по аналогии с результатами наших предыдущих работ, в которых мы получили близкие по абсолютным величинам индивидуальные подвижности однозарядных комплексных катионов и анионов трехвалентных металлов в растворах фоновых электролитов, содержащих дикарбоновые кислоты /13-15/. Такой результат – примерное равенство абсолютных величин подвижностей NpO_2^+ и $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ – по нашему мнению, косвенно свидетельствует о достоверности величин констант гидролиза $\text{Np}(Y)$, рассчитанных по результатам электромиграционных экспериментов с ^{239}Np без носителя. С этой же точки зрения можно рассматривать и удовлетворительное совпадение величин β_1 , определенных нами и авторами работы /7/, тоже выполненной с ^{239}Np без носителя.

В заключение мы хотим воспользоваться приятной возможностью поблагодарить проф. Н.Н.Крота за заинтересованное и полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Литература

1. Краус К.А. В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955), Госхимиздат, М., 1958, т.7, с.312.
2. Москвин А.И. Радиохимия, 1971, т.13, с.681-687.
3. Михайлов В.А. Аналитическая химия нептуния. Изд. "Наука", М., 1971, с.20.
4. Севастьянова Е.П., Халтурин Г.В. Радиохимия, 1976, т.18, с.870-876.
5. Maya L. Inorg.Chem., 1983, v.22, p.2093-2095.
6. Lierse Ch., Treiber W., Kim J.I. Radiochim.Acta, 1985, v.38, p.27-28.
7. Bidoglio G., Tanet G., Chatt A. Radiochim.Acta, 1985, v.38, p.21-26.
8. Cohen D., Sherman F. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1969, v.5, p.653-664.
9. Миланов М., Доберенц В., Драйер Р., Ноак М., Халкин В.А. Радиохимия, 1982, т.24, с.520-525.
10. Миланов М., Маринов А., Чан Ким Хунг, Доберенц В., Халкин В.А. ОИЯИ, 6-83-209, Дубна, 1983.
11. Миланов М., Чан Ким Хунг, Шопинский Д., Реш Ф., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-86-549, Дубна, 1986.
12. Миланов М., Реш Ф., Халкин В.А., Хеннигер Ю., Чан Ким Хунг. ОИЯИ, Е12-86-144, Дубна, 1986.
13. Реш Ф., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А. ОИЯИ, Р12-86-272, Дубна, 1986.
14. Реш Ф., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А. ОИЯИ, Р12-86-641, Дубна, 1986.
15. Реш Ф., Херрманн Р., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А. ОИЯИ, Р12-86-646, Дубна, 1986.
16. Sill C.W. Anal.Chem., 1966, v.38, p.802-804.
17. Garraway J., Wilson P.D. J.Les.Com.Met., 1983, v.91, p.13-15.
18. Колтунов В.С. Кинетика реакций окисления актинидов. Атомиздат, М., 1974, с.149-159.
19. Siddall T.H., Duker E.K. J.Amer.Chem.Soc., 1959, v.81, p.790-794.
20. James F., Ross M. MINUIT Program, CERN Computer Centre, Program Library, Long-Write-Up D-506, D-516 (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 декабря 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1.2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.
D13-85-793	Труды XП Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна 1985.	4 р. 80 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Рёш Ф. и др.

P6-86-829

Электромиграция ионов радионуклидов без носителей.
Подвижности и гидролиз ионов Np(V)
в перхлоратных растворах

Измерена подвижность $^{239}\text{Np(V)}$ без носителя в растворах $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4 - \text{NaOH}$, $\mu = 0,1$, $T = 298,1 \text{ K}$ в интервале $1 \leq \text{pH} \leq 13$. На основании экспериментальных данных рассчитаны константы гидролиза нептуноилиона $p\beta_1 = 10,41(25)$ и $p\beta_2 = 21,95(35)$, а также индивидуальные подвижности ионов Np(V): $u^\circ(\text{NpO}_2^+) = +4,20(10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и $u^\circ(\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-) = -4,55(30) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Обнаружен эффект понижения подвижности Np(V) в кислых растворах ($\text{pH} = 1-2$) по сравнению с нейтральными ($\text{pH} = 5,5-7,5$). Эффект объясняется образованием соединения $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ с константой протонирования $\beta'_1 \approx 1 \cdot 10^{-4}$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Roesch F. et al

P6-86-829

Electromigration of Carrier-Free Radionuclide Ions.
Mobilities and Np(V) Ion Hydrolysis in Perchlorate
Solutions

The $^{239}\text{Np(V)}$ carrier-free ion mobility in the solutions $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4 - \text{NaOH}$ has been measured in the range $1 \leq \text{pH} \leq 13$. On the basis of experimental data the hydrolysis constants of NpO_2^+ ion have been calculated as $p\beta_1 = 10.45(25)$ and $p\beta_2 = 21.96(35)$. The individual ion mobilities of Np(V) have been found to be $u^\circ(\text{NpO}_2^+) = +4.20(10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $u^\circ(\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-) = 4.55(30) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. It has been revealed that the ion mobility of Np(V) decreases in acid solutions ($\text{pH} = 1-2$) compared with neutral ones ($\text{pH} = 5.5-7.5$). This effect is explained as due to the formation of the compound $\text{NpO}_2^+ \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ with the protonation constant $p\beta'_1 \approx 1 \cdot 10^{-4}$.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986