

Академик В. И. СПИЦЫН, Н. Г. МОЩАНСКАЯ

## О РАДИОХИМИЧЕСКОМ ГИДРОЛИЗЕ РАДИОАКТИВНОГО ОКСАЛАТА ЦЕРИЯ

Как сообщалось ранее (1), при растворении в воде оксалата церия, меченного одновременно в катионе и анионе, отношение растворимости, определенной при помощи  $\text{Ce}^{144}$  ( $L_1$ ) и растворимости, определенной по  $\text{C}^{14}$  ( $L_2$ ), с увеличением удельной радиоактивности исследуемого препарата и в зависимости от энергии излучения радиоактивного изотопа изменяется. Величина растворимости, определенная по  $\text{C}^{14}$ , оказывается выше, чем измеренная по  $\text{Ce}^{144}$  ( $L_2/L_1 > 1$ ).

Авторами было высказано предположение, что в этом случае имеет место радиохимический гетерогенный гидролиз, зависящий от изменения строения двойного слоя, окружающего частицы осадка, под влиянием излучения заряженных частиц. Для нерадиоактивных образцов оксалата церия гидролиз даже при длительном соприкосновении осадка с водой не имеет места.

Для обоснования высказанной гипотезы авторы предприняли дальнейшее исследование процесса растворения радиоактивного оксалата церия. Опыты проводились в кварцевых колбах, находившихся в темноте, при комнатной температуре. Навеска оксалата составляла 50 мг, объем растворителя 100 мл, удельная активность  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — 0,02 мС/г по  $\text{Ce}^{144}$  и 0,03 мС/г по  $\text{C}^{14}$ .

Нужно отметить, что изучение состава раствора с концентрацией  $10^{-7}$  мол/л представляет большие трудности, так как обычно не позволяет использовать прямые методы определения концентрации ионов. В то же время увеличение в растворе активности  $\text{C}^{14}$  может свидетельствовать как о накоплении ионов оксалата и гидрооксалата, так и о появлении  $\text{CO}_3^{2-}$  и других ионов, образующихся в результате радиолитического оксалат-иона.

Как известно, основным продуктом радиолитического щавелевой кислоты является  $\text{CO}_2$  ( $G = 7,8$ ) (2). Поэтому в случае радиолитического дегазирования раствора должна приводить к уменьшению удельной радиоактивности раствора по  $\text{C}^{14}$ . Однако продувание водных растворов, содержащих большой избыток  $\text{C}^{14}$  по сравнению с  $\text{Ce}^{144}$ , струей воздуха не привело к уменьшению отношения  $L_2/L_1$ , что видно из приведенных ниже данных. Перед продуванием раствор тщательно отделялся от донной фазы центрифугированием.

Отношение растворимости  $L_2/L_1$  в водном растворе радиоактивного оксалата церия в зависимости от продолжительности продувания (удельная активность  $\sim 0,05$  мС/г) имело следующие значения:

Продолжительность продувания, мин	0	5	10	20
$L_2/L_1$	4,1	3,9	4,2	4,0

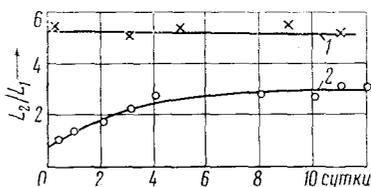
Отсюда можно сделать вывод, что в наблюдаемых явлениях радиолитического не играет заметной роли, а имеет место радиохимический гетерогенный гидролиз, так как  $L_2/L_1 > 1$ .

Для выявления роли температуры в процессе радиохимического гидролиза оксалата церия были проведены два опыта. В первом из них рас-

творение проводилось путем перемешивания при комнатной температуре, а во втором колба с суспензией осадка предварительно нагревалась на водяной бане при 80° С в течение 1 часа. Количество донной фазы и растворителя в обоих случаях было одинаково и составляло 50 мг  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и 100 мл бидистиллата. Опыты проводились в темноте. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Можно сделать вывод, что в случае предварительного нагревания (кривая 1) отношение растворимости, определенной по  $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{Ce}^{144}$  ( $L_2/L_1$ ), устанавливается сразу, близкое к 5, и практически не меняется за 12 суток наблюдения. В процессе, происходящем при комнатной температуре (кривая 2), изменение отношения  $L_2/L_1$  происходит медленно

Рис. 1. Изменение во времени величины растворимости оксалата церия в воде, определяемой при помощи  $\text{Ce}^{144}$  ( $L_1$ ) и  $\text{Ce}^{144}$  ( $L_2$ ): 1 — суспензия осадка предварительно нагрета до 80° С, 2 — при комнатной температуре (25°)



и за тот же промежуток времени достигает приблизительно величины 3. Таким образом, при нагревании гидролиз происходит значительно быстрее.

Изменение соотношения  $L_2/L_1$  в растворе сопровождается, по-видимому, образованием новых форм существования ионов церия и оксалата. Мы попытались качественно оценить изменение ионного состава раствора в зависимости от продолжительности растворения, используя сорбцию на ионообменных смолах. В качестве катионита был применен сульфокатионит КУ-2, в качестве анионита — сильноосновная смола Амберлит JRA-400. Проба водного раствора радиоактивного оксалата церия, тщательно отделенная от донной фазы, делилась на две равные части (приблизительно по 5 мл) в стеклянных пробирках с притертыми пробками. В одну добавлялся воздушно-сухой катионит в Na-форме, в другую — анионит в Cl-форме. Пробирки со смолами встряхивались до установления равновесия. Время достижения равновесия определялось предварительно и оказалось равным 15—20 мин. После этого прозрачный раствор, объемом 2 мл, отбирался пипеткой на измерения. По активности  $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{Ce}^{144}$  после испарения раствора определялась доля церия и оксалата, сорбированного на катионите и на анионите. Таким методом был изучен состав растворов с различным временем насыщения. Первый раствор отбирался через 3 часа после начала растворения, второй через двое суток, третий — через 7 дней. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из полученных данных можно сделать некоторые качественные выводы о формах существования церия. В первые часы после начала растворения церий, по-видимому, находится в форме негидролизованых

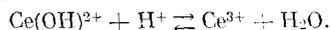
Таблица 1

Сорбция  $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{Ce}^{144}$  на катионите и анионите из насыщенных водных растворов

№ № п.п.	Время насыщения	Концентрация исходного раствора $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , мг/л		$L_2/L_1$	Сорбировано на катионите, %		Сорбировано на анионите, %	
		по $\text{Ce}^{144}$ ( $L_1$ )	по $\text{Ce}^{144}$ ( $L_2$ )		$\text{Ce}^{144}$	$\text{Ce}^{144}$	$\text{Ce}^{144}$	$\text{Ce}^{144}$
1	3 часа	1,12	2,4	2,1	76	Нет	Нет	100
2	2 суток	2,4	2,8	1,16	42	»	16,6	100
3	7 суток	1,25	4,1	3,2	16	»	36	94

ионов  $\text{Ce}^{3+}$  или  $\text{CeC}_2\text{O}_4^+$ , легко сорбируемых катионитом. По мере взаимодействия с водой, характер поглощения активности  $\text{Ce}^{144}$  на катионите и анионите меняется, а именно, доля церия, сорбируемая на катионите, падает, доля активности  $\text{Ce}^{144}$ , сорбируемая на анионите, возрастает. Наконец, появляется некоторая доля активности  $\text{C}^{14}$ , не поглощаемая анионитом. Иными словами, по мере взаимодействия с водой церий из формы простого или комплексного катиона переходит в нейтральную или анионную комплексную форму.

Следует подчеркнуть, что при подкислении таких растворов до  $\text{pH} \sim 3-4$  равновесие реакции сдвигается, и церий вновь полностью поглощается катионитом. Это можно объяснить подавлением гидролиза церия водородными ионами по уравнению:



В действительности этот процесс, очевидно, более сложен и протекает с образованием различных гидроксокомплексов.

Далее была изучена растворимость в 0,01 N HCl оксалата церия,

меченного двумя радиоактивными индикаторами (удельная активность по  $\text{Ce}^{144} \sim 0,02$  мС/г, по  $\text{C}^{14} \sim 0,03$  мС/г). Условия опытов были такими же, как и при изучении растворимости в воде. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Доза облучения, полученная за время эксперимента образцом, составляет  $2 \cdot 10^{15}$  эв. Между тем из табл. 2 следует, что радиохимический гидролиз в кислой среде (0,01 N HCl) не имеет места, поскольку растворимость, определенная по обоим радиоактивным индикаторам, совпадает ( $L_2 = L_1$ ). Уменьшения активности  $\text{C}^{14}$  в течение 13 суток не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии радиационного расщепления оксалат-иона с образованием  $\text{CO}_2$ . Найденная величина растворимости  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 0,01 N HCl (20 мг/л) превышает растворимость этого соединения в воде ( $\sim 1,5$  мг/л). Очевидно, в кислой среде гидроксо соединения церия на поверхности осадка не образуются, тогда как в водной среде они возникают за счет дополнительных электрических зарядов, вызываемых радиоактивным излучением.

Таким образом, на основании изучения растворимости в воде и в 0,01 N HCl образцов оксалата церия, меченных двумя радиоактивными индикаторами ( $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{C}^{14}$ ), установлено, что радиохимический гидролиз происходит лишь при растворении оксалата церия в воде. Этот процесс усиливается при повышении температуры и протекает с образованием малорастворимых гидроксокомплексов церия. В кислой среде реакция становится обратимой и гидролиз радиоактивного оксалата церия практически не происходит. В условиях опытов явление радиолитического оксалат-иона не наблюдается.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
9 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Г. Мощанская, Викт. И. Спицын, ДАН, 175, 642 (1967). <sup>2</sup> J. Dragancic, J. Chem. Phys., 56, 9, 16, 18 (1959); Nucleonics, 21 (Febr.), 33 (1963).