

Б. Ф. МЯСОЕДОВ, И. А. ЛЕБЕДЕВ, В. М. МИХАЙЛОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО АМЕРИЦИЯ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 5 III 1973)

Четырехвалентный америций малоустойчив в водных растворах: окислительно-восстановительные потенциалы необратимых пар $\text{Am(III)} - \text{Am(V)}$ и $\text{Am(III)} - \text{Am(VI)}$ в кислых растворах равны соответственно 1,74 и 1,69 в ⁽¹⁾, в то время как потенциал пары $\text{Am(III)} - \text{Am(IV)}$ равен по последним данным 2,34 в ⁽²⁾. Поэтому при окислении Am(III) в кислых растворах обычно получают Am(VI) и реже Am(V) . При растворении твердых соединений $\text{Am(IV)} - \text{AmO}_2$, Am(OH)_4 , в растворах сильных неорганических кислот (HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4) он практически мгновенно диспропорционирует на Am(III) и Am(V) ^(3, 4). Относительно устойчивые растворы Am(IV) получены при растворении Am(OH)_4 в сильно комплексообразующих средах, например в концентрированных растворах NH_4F , RbF , CsF ^(5, 6) или в смеси $\text{NH}_4\text{F} + \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ⁽⁷⁾. Имеются также указания, что Am(III) можно окислить до Am(IV) электрохимически в растворе H_3PO_4 ^(7, 8), так как в 11,5–14 М H_3PO_4 формальный потенциал пары $\text{Am(III)} - \text{Am(IV)}$ равен всего 1,75 в ⁽⁹⁾.

В настоящей работе исследовано электрохимическое окисление Am(III) в 2–15 М H_3PO_4 и устойчивость Am(IV) в концентрированных растворах фосфорной кислоты. Окисление проводилось в электролизере с разделенными стеклянной диафрагмой рабочим и вспомогательным отделениями. В рабочем отделении (объемом 4–7 мл) находился платиновый электрод-сетка с площадью ~20 см², вспомогательное отделение было на высоту диафрагмы залито гелем кремниевой кислоты и служило для установки потенциала рабочего электрода по насыщенному каломельному полужелементу. В рабочем отделении помещали раствор америция (4–5 мл) и стеклянную трубку с платиновой проволокой (катод) и диафрагмой на конце, заполненную разбавленной H_3PO_4 . Перетеканию католита в рабочее пространство ячейки препятствовал слой геля кремниевой кислоты. Перемешивание раствора осуществлялось пропусканием аргона со скоростью 25–30 мл/мин.

Источником тока служил стабилизированный выпрямитель типа ВСП-50. Ток во время окисления Am(III) составлял величину порядка 16 ма при потенциале рабочего электрода 2,05–2,15 в. В случае необходимости ток ячейки меняли на обратный, что позволяло в течение 3–5 мин. восстановить весь окисленный америций до Am(III) .

В работе использовался америций следующего изотопного состава: 85% $\text{Am}^{243} + 15\%$ Am^{241} (все предыдущие исследования ^(3–9) были выполнены с Am^{241}); концентрация америция в рабочих растворах составляла $(2-8) \cdot 10^{-3}$ мол/л. Идентификация и измерение концентрации отдельных валентных форм америция — Am(III) , Am(IV) , Am(VI) — осуществлялись спектрофотометрически, на регистрирующих спектрофотометрах СФ-8 и СФ-14*. Спектры поглощения растворов Am(III) , Am(IV) и Am(VI) в 12 М H_3PO_4 приведены на рис. 1 и 2.

Электрохимическое окисление Am(III) в H_3PO_4 протекает различно, в зависимости от концентрации фосфорной кислоты. В 2 М H_3PO_4 за ≤ 2 часа америций количественно окисляется до Am(VI) , в 4–8 М H_3PO_4

* Спектрофотометрические измерения проведены О. Э. Койро и В. Я. Френкелем.

образуется смесь Am(VI) и Am(IV) , причем доля Am(IV) увеличивается при увеличении концентрации H_3PO_4 . В 10–15 M H_3PO_4 электрохимическое окисление Am(III) приводит к образованию чистого Am(IV) , причем для полного ($\geq 99\%$) окисления достаточно проводить электролиз в течение 1–2 час. (рис. 3).

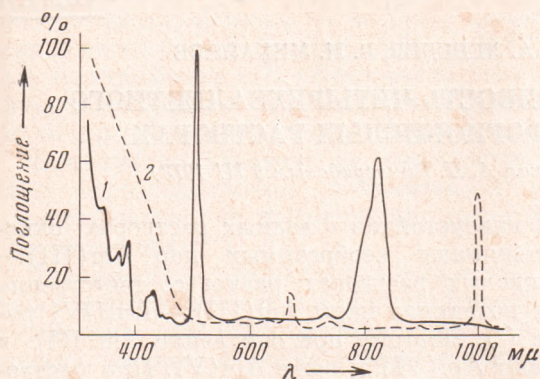


Рис. 1. Спектры поглощения Am(III) и Am(VI) в 12 M H_3PO_4 . 1 — Am(III) ; $C = 9,0 \cdot 10^{-3}$, 2 — Am(VI) ; $C = 1,7 \cdot 10^{-3}$ мол/л

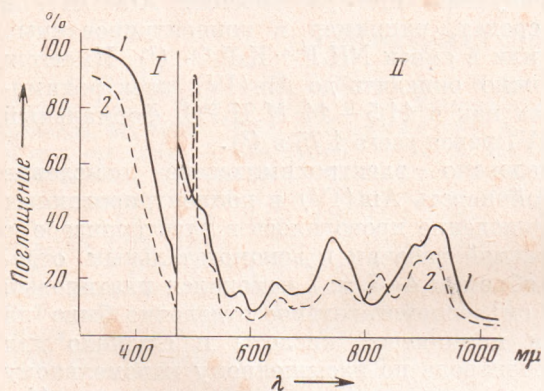


Рис. 2. Спектр поглощения Am(IV) в 12 M H_3PO_4 . I — $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3}$, II — $C_0 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л. 1 — сразу после окисления; 2 — через 14 час. после окисления

При стоянии растворов Am(IV) в фосфорной кислоте наблюдается постепенное исчезновение Am(IV) . Как видно из рис. 2 (кривая 2), единственным продуктом распада Am(IV) является Am(III) , полосы поглощения других валентных форм америция в спектре отсутствуют. Следовательно, реакция диспропорционирования Am(IV) в фосфорной кислоте подавлена, и происходит только его восстановление. На рис. 4 показана кинетика восстановления Am(IV) и накопления Am(III) в 12 M H_3PO_4 ; сумма концентраций Am(III) и Am(IV) , вычисленная по оптической плотности при 503 и 410 мμ, во всех точках практически равна исходной концентрации Am(IV) , что подтверждает отсутствие Am(V) и Am(VI) .

Была исследована зависимость скорости самовосстановления Am(IV) в H_3PO_4 от концентрации америция, фосфорной кислоты и удельной α -активности раствора. Во всех случаях кинетика самовосстановления может быть приближенно описана уравнением реакции I порядка:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt},$$

где C — концентрация Am(IV) в момент времени t , C_0 — исходная концентрация Am(IV) , k — кажущаяся константа скорости реакции. Величина k

Спектр поглощения раствора америция в 12 M H_3PO_4 после двухчасового электрохимического окисления (рис. 2, кривая 1) в видимой и и.к. частях полностью совпадает со спектром поглощения раствора Am(IV) , приведенным в (7). Молярные коэффициенты экстинкции (ϵ) максимумов широких полос поглощения при 742 и 920 мμ равны соответственно 18 и 26. Как видно из рис. 2, для раствора Am(IV) характерно также сильное поглощение в у.ф. части спектра (при $\lambda = 360$ мμ $\epsilon = 960$), неизвестное ранее, которое может использоваться для высокочувствительного определения концентрации Am(IV) в растворах фосфорной кислоты. Здесь, по-видимому, расположена широкая интенсивная полоса переноса заряда, аналогичная подобным полосам Ce(IV) (10) и Bk(IV) (11), максимум которых находится в области $\lambda = 280$ –300 мμ.

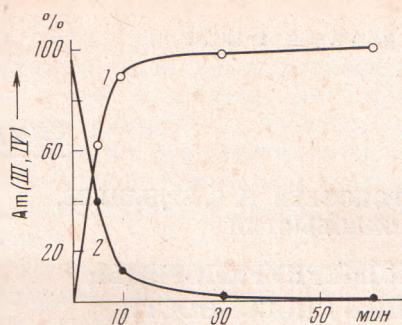


Рис. 3

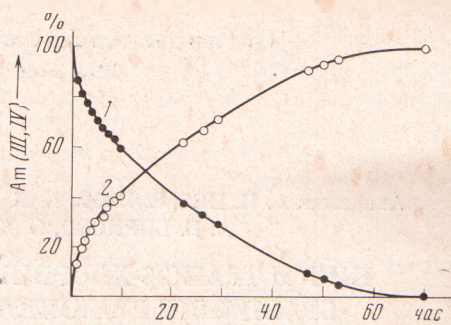


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость полноты электрохимического окисления Am(III) до Am(IV) в 12 M H_3PO_4 . 1 — Am(IV) (по поглощению при $\lambda = 420$ мμ); 2 — Am(III) (по поглощению при $\lambda = 503$ мμ)

Рис. 4. Кинетика самовосстановления Am(IV) в 12 M H_3PO_4 . $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ мол/л. 1 — Am(IV), 2 — Am(III)

увеличивается при уменьшении концентрации америция и фосфорной кислоты и при увеличении α -активности раствора. Так, например, в 12 M H_3O_4 при $C_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ M $k = 0,0256$ час $^{-1}$ («период полувосстановления» $t_{1/2} = 27$ час); в 10 M H_3PO_4 устойчивость Am(IV) понижается вдвое по сравнению с 15 M H_3PO_4 , а в 8 M H_3PO_4 скорость восстановления Am(IV) резко увеличивается.

Таблица 1

Кулонометрическое определение америция в 2,5 M растворе H_3PO_4

Рабочие потенциалы, отн. норм. в. э.		Найдено в анализируемом растворе Am, мол/л	
$v_{\text{окис}}$	$v_{\text{вос}}$	кулонометрич.	спектрофотометрич.
1,99	1,00	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$
1,99	1,00	$3,25 \cdot 10^{-3}$	
1,99	1,00	$3,23 \cdot 10^{-3}$	

Количественное электрохимическое окисление Am(III) до Am(IV) в 10–15 M H_3PO_4 и Am(III) до Am(VI) в растворах $H_3PO_4 \leq 3$ M положено в основу кулонометрических определений (по циклу восстановления) америция при контролируемом потенциале. В табл. 1 приведены результаты некоторых определений для пары Am(VI) / Am(V) в 2,5 M H_3PO_4 . Коэффициент вариации не превышает 0,75 %.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. П. Виноградову за ценные указания и интерес к работе.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Ф. Мясоедов, Л. И. Гусева и др., Аналитическая химия трансплутониевых элементов, «Наука», 1972, стр. 44. ² L. J. Nugent, R. D. Baybarz et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., **33**, 2503 (1971). ³ А. А. Зайцев, В. Н. Косяков и др., Атомн. энергия, **7**, № 1, 69 (1959). ⁴ R. A. Penneman, J. S. Coleman, T. K. Keenan, J. Inorg. and Nucl. Chem., **17**, 138 (1961). ⁵ L. B. Asprey, R. A. Penneman, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2200 (1961). ⁶ L. B. Asprey, R. A. Penneman, Inorg. Chem., **1**, 134 (1962). ⁷ E. Yanir, M. Givon, G. Marcus, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **5**, 369 (1969). ⁸ M. Givon, G. Marcus, E. Yanir, Israel AEC RReport IA-1190 (1969). ⁹ E. Yanir, M. Givon, G. Marcus, Inorg. Nucl. Chem. Lett., **6**, 415 (1970). ¹⁰ Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин, Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия, «Наука», 1966. ¹¹ R. D. Baybarz, J. R. Stokely, J. R. Peterson, J. Inorg. and Nucl. Chem., **34**, 739 (1972).