

Н. Н. КРОТ, В. П. ШИЛОВ, В. Б. НИКОЛАЕВСКИЙ, А. К. ПИКАЕВ,
А. Д. ГЕЛЬМАН, академик В. И. СПИЦЫН

ПОЛУЧЕНИЕ АМЕРИЦИЯ В СЕМИВАЛЕНТНОМ СОСТОЯНИИ

Предположение о возможности окисления америция до семивалентной формы возникло сразу же после получения нептуния(VII) и плутония(VII) (1). Первые опыты в этом направлении, основанные на использовании озона в качестве окислителя, не дали положительных результатов. Впоследствии авторами работы (2) была сделана попытка синтезировать соединение Am(VII) нагреванием AmO_2 с Li_2O в токе кислорода. Однако эксперименты показали, что при этом Am переходит только в шестивалентную форму, в отличие от Np и Pu, которые в тех же условиях окисляются до семивалентного состояния. В 1969 г. было опубликовано сообщение о получении Am(VII) в виде щелочных растворов темно-фиолетового цвета (3). К сожалению, последующая проверка показала ошибочность полученных результатов (4). За Am(VII) была принята примесь железа, которое в щелочах окислялось до интенсивно окрашенного аниона FeO_4^{2-} .

Несмотря на отмеченные неудачи, отрицать существование Am(VII) было бы преждевременным. Теоретическое рассмотрение этого вопроса (5) показывает, что получение америция в семивалентном состоянии представляется вполне возможным и что наиболее вероятный путь его осуществления — это действие сильных окислителей на Am(VI) в концентрированных щелочах.

Для проведения поискового исследования по идентификации Am(VII) был использован образец AmO_2 со следующим изотопным составом элемента: Am-243 94% и Am-241 6%. В качестве основных примесей присутствовали (по весу): Cm-244 4,1%, Ca 2,5%, K 3,5% и Nd 0,2%. Содержание других примесей не превышало 0,5%.

С целью очистки AmO_2 растворяли в HCl, добавляли HClO_4 и упаривали почти досуха. Остаток растворяли в 0,1M HNO_3 и америций окисляли до шестивалентного состояния персульфатом. Затем к раствору добавляли избыток NaNO_2 и после доведения pH до ~2 фильтровали через колодку с ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой на тефлоне. При этом кюрий и лантаниды сорбировались, а америций(V) оставался в фильтрате. Коэффициент очистки от Cm на колонке составил $\sim 10^3$. Из фильтрата осаждали оксалат америция(III), прокаливали до AmO_2 , растворяли в перегнанной HCl и дважды упаривали досуха с HClO_4 . Кристаллы перхлората америция(III) растворяли в воде и раствор анализировали комплексон-метрическим методом.

Все остальные реагенты перед использованием тщательно очищали перекристаллизацией. Растворы NaOH особой чистоты озонировали в течение нескольких часов для разрушения возможных примесей восстановителей. Вода была дважды перегнанной.

В качестве реагентов для окисления америция(VI) нами были выбраны ион-радикал O^- и озон. Как известно, ион-радикалы O^- получают при радиолизе водных растворов щелочей. Однако одновременно с ними образуются гидратированные электроны e_{aq}^- , являющиеся сильными восстановителями. Для трансформации последних в радикалы O^- обычно применяют закись азота (6):



При выборе условий окисления Am(VI) радиационнохимическим методом в щелочных растворах, содержащих N₂O, учитывалось следующее:

1. Семивалентный америций, несомненно, является более сильным окислителем, чем Pu(VII), поэтому он должен восстанавливаться водой до шестивалентной формы. Как и в случае Pu(VII), устойчивость Am(VII) должна возрастать с повышением концентрации щелочи. Однако при этом резко снижается растворимость N₂O. Принимая во внимание эти противоположные тенденции, мы остановились в первых опытах на 3*M* NaOH в качестве растворителя.

2. Повышению устойчивости Am(VII) должно способствовать снижение температуры раствора. Одновременно охлаждение приводит к увеличению растворимости N₂O, поэтому окисление Am(VI) выгодно проводить при температуре, близкой к температуре замерзания растворов. Практически эксперименты проводились следующим образом: окислением озоном приготавливали (1–2) · 10⁻³*M* растворы Am(VI) в 0,1*M* NaHCO₃ и перенесли в ячейки для облучения, снабженные притертыми пробками. Ячейки помещали в стакан со льдом и растворы насыщали N₂O в течение 30 мин. Затем осторожно добавляли охлажденную до -5–0° С 8*M* NaOH и осторожно перемешивали так, чтобы не вызвать интенсивного выделения пузырьков Na₂O. Таким путем получали растворы Am(VI) в 3*M* NaOH, пересыщенные по N₂O, которые тут же облучали 8–10 мин. γ-излучением ⁶⁰Co при мощности дозы 3 · 10¹⁶ эв/мл · сек. После облучения растворы быстро перенесли в кюветы и проводили спектрофотометрические измерения.

Результаты опытов показали, что при облучении охлажденных до 0° С щелочных растворов Am(VI), пересыщенных по N₂O, их первоначальная светло-желтая окраска становится более интенсивной и приобретает зеленоватый оттенок. Оптическая плотность облученных растворов в интервале 370–450 нм возрастает в ~2 раза. При стоянии она уменьшается и через ~1 час достигает величины, равной оптической плотности растворов до облучения. В дальнейшем светопоглощение растворов изменяется очень медленно и их светло-желтая окраска сохраняется в течение нескольких суток.

В последующих экспериментах было обнаружено, что скорость изменения окраски облученных растворов зависит от концентрации щелочи. Увеличение концентрации NaOH с 3 до 5*M* приводит к заметной стабилизации растворов. Было установлено, что N₂O в облучаемых растворах можно заменить на K₂S₂O₈. Как известно (⁶), персульфат-ионы также являются эффективными акцепторами \bar{e}_{aq} и при облучении в щелочной среде образуют O⁻:

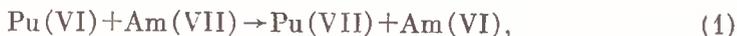


Окраска растворов Am(VI) в 3*M* NaOH в присутствии 0,02*M* K₂S₂O₈ при облучении изменяется аналогичным образом, как и в случае растворов с N₂O. Однако растворы с K₂S₂O₈ обесцвечиваются быстрее и через сутки из них выпадает коричневый осадок, по-видимому, гидроокись Am(IV).

Дальнейшие исследования показали, что облучение щелочных растворов Am(VI) можно заменить озонированием. Пропускание озонированного воздуха с концентрацией O₃ 20–50 мг/л в течение 30–60 мин. через охлажденные до 0–7° С растворы Am(VI) в 3–4*M* NaOH также приводит к появлению неустойчивого во времени светопоглощения в районе 400 нм.

Описанные выше качественные наблюдения послужили основой для предположения, что в охлажденных щелочных растворах Am(VI) окисляется ион-радикалом O⁻ и озоном до семивалентного состояния. Чтобы доказать правильность такого предположения, была изучена в 1–2*M* NaOH

стехиометрия реакций:



Шестивалентный америций, как было показано в работе (7), практически не взаимодействует с Pu(VI), если концентрация щелочи ниже 3*M*. Следовательно, получение Pu(VII) по реакции (1) в 1–2*M* NaOH должно однозначно доказывать наличие в растворе семивалентного америция. Нептуний(VI) окисляется шестивалентным америцием даже в разбавлен-

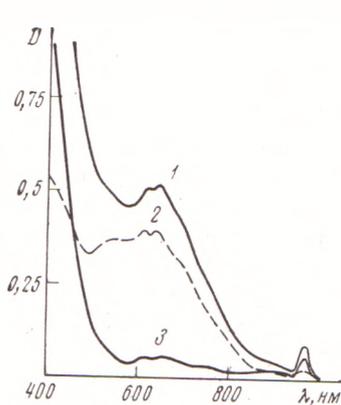


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения щелочных растворов, $[\text{NaOH}] = 1,6$ мол/л, $l = 5$ см; $t = 20^\circ \text{C}$. 1, 3 – $3,2 \cdot 10^{-4}$ *M* Pu(VI) + $3,36 \cdot 10^{-4}$ *M* Am(VI) после озонирования и без озонирования соответственно, 2 – $1,32 \cdot 10^{-4}$ *M* Pu(VII) (чистый)

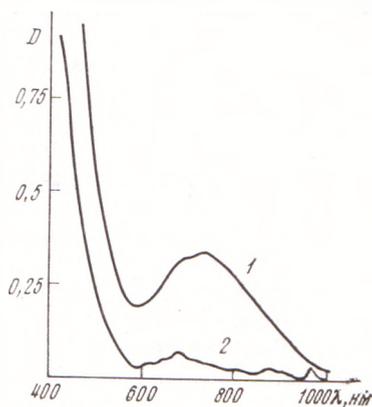


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения щелочных растворов америция, $l = 1$ см; $[\text{NaOH}] = 3,5$ мол/л. 1 – $1,94 \cdot 10^{-3}$ *M* раствор смеси Am(VII) (50%) + Am(VI), 2 – $1,94 \cdot 10^{-3}$ *M* раствор Am(VI)

ных растворах щелочей (7). Однако при этом выход Np(VII) в 2 раза ниже, чем в случае реакции (2). Поэтому шестивалентный нептуний также можно использовать для идентификации Am(VII). Следует отметить, что исследование стехиометрии реакций (1) и (2) позволяет не только доказать образование Am(VII), но и определить его выход.

Для изучения реакций (1) и (2) использовали только растворы америция после озонирования или облучения в присутствии N_2O . Очевидно, в указанных растворах не было других окислителей, кроме америция, поскольку закись азота химически неактивна, а озон в щелочах мало растворим и очень быстро разлагается.

Опыты показали, что при добавлении свежеприготовленного озонированного или облученного с N_2O Am(VI) к избытку раствора Pu(VI) в 1*M* NaOH практически мгновенно появляется характерная для Pu(VII) черная окраска. Спектр поглощения конечного раствора (см. рис. 1) удовлетворительно совпадает со спектром поглощения чистого Pu(VII). Некоторые различия между ними, особенно в коротковолновой области, обусловлены светопоглощением Am(VI) и избыточного Pu(VI). Полученные результаты, без сомнения, показывают, что при озонировании или облучении в присутствии N_2O охлажденных растворов Am(VI) с концентрацией NaOH 3–4*M* образуется семивалентный америций, который является очень сильным окислителем и быстро переводит Pu(VI) в семивалентное состояние. Измерением концентрации образующегося по реакции (1) Pu(VII) был оценен выход Am(VII). В разных опытах он колебался в пределах 40–60%.

Исследование стехиометрии реакции (2) также подтвердило существование семивалентного америция. Результаты определения выхода Am(VII) по реакции окисления Np(VI) удовлетворительно согласуются с данными, полученными при изучении реакции (1). Отсутствие полного окисления Am(VI) озоном или ион-радикалом O⁻ можно объяснить следующим образом. Поскольку Am(VII) неустойчив, то при озонировании или облучении одновременно протекает его образование и разложение. Со временем скорости этих процессов становятся равными между собой. В итоге устанавливается стационарное равновесие, отвечающее определенному выходу Am(VII), который заведомо ниже 100%.

Возможно, однако, что Am(VII) имеет в 3–4M NaOH очень высокий окислительный потенциал, близкий к окислительному потенциалу озона и ион-радикала O⁻. Если это так, то количественный выход Am(VII) в указанных условиях теоретически недостижим. Для решения этого вопроса требуются дополнительные экспериментальные данные.

На рис. 2 представлены спектры поглощения щелочных растворов шестивалентного и семивалентного америция, снятые на регистрирующем приборе «Hitachi EPS-3T». Видно, что Am(VII) имеет характерную полосу поглощения с максимумом при ~740 нм, по мере его восстановления интенсивность этой полосы закономерно снижается. По приближенной оценке молярный коэффициент погашения Am(VII) при 740 нм составляет ~330 л/моль·см. Молярный коэффициент Am(VI) в этих условиях равен ~25 л/моль·см. Светопоглощение америция (VI) и (VII) значительно различается также в области 380–420 нм. Молярный коэффициент погашения семивалентного америция при 400 нм близок к 1600 л/моль·см и примерно в 3 раза выше, чем в случае Am(VI).

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Крот, А. Д. Гельман, ДАН, т. 177, № 1, 124 (1967). ² С. Keller, H. Seifert, Inorg. and Nucl. Chem. Lett., v. 5, № 1, 51 (1969). ³ В. П. Зайцева, ДАН, т. 188, № 4, 826 (1969). ⁴ В. П. Зайцева, Радиохимия, т. 13, № 4, 658 (1971). ⁵ Н. Н. Крот, Докторская диссертация, М., 1970. ⁶ А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969. ⁷ В. Б. Николаевский, В. П. Шилов, Н. Н. Крот, Радиохимия, т. 16, № 1, 122 (1974).