



Радиолитическое восстановление Am (VI) и Am (V)

А. А. Зайцев, В. Н. Косяков, А. Г. Рыков, Ю. П. Соболев, Г. Н. Яковлев

Получены константы скорости радиолитического восстановления AmO_2^{2+} в хлорной, серной и азотной кислотах, которые определяются радиационным выходом восстанавливаемых продуктов. Найденные величины в комбинации с данными по выходам перекиси водорода позволяют оценить вклад радикалов водорода в суммарную реакцию восстановления. Предложен механизм радиолитического восстановления AmO_2^{2+} и AmO_2^+ . Выражение для скорости восстановления AmO^+ позволяет вычислить выходы перекиси водорода и радикалов водорода в исследованных растворах.

Одновременно с получением высших состояний окисления америция, Am (VI) и Am (V) [1—4], было установлено, что в водных растворах протекает самовосстановление Am (VI) и Am (V) со скоростью около 4 и 2% в 1 ч соответственно. Этот процесс обусловлен восстановителями, образующимися при радиолитическом разложении воды под действием α -излучения Am^{241} .

В первых исследованиях кинетики самовосстановления америция [3—5] было обнаружено, что скорость этой реакции прямо пропорциональна общей концентрации америция и не зависит от концентрации Am (VI) или Am (V). Однако более детальное исследование [6] показало, что последнее справедливо только для Am (VI).

Изучение радиолитического восстановления Am (VI) и Am (V) представляет также значительный интерес для радиационной химии водных растворов, в которой действию сильноионизирующего излучения уделяется сравнительно мало внимания.

Экспериментальная часть

Америций. В работе использовался изотоп америция Am^{241} с периодом полураспада 461,3 года [7]. Спектральный анализ показал практически полное отсутствие примесей ($< 1\%$).

Реактивы. Во всех случаях реактивы, применявшиеся без предварительной очистки, имели квалификацию «х. ч.». Вода дважды

перегонялась из подкисленного раствора перманганата калия. Серная и азотная кислоты перед употреблением также подвергались перегонке. Отсутствие хлора в азотной кислоте контролировалось реакцией ионов хлора с азотнокислым серебром. Хлорная кислота перегонялась под давлением 30 мм рт. ст. Перхлорат натрия получался нейтрализацией карбоната натрия хлорной кислотой и очищался перекристаллизацией из воды и спирта.

Радиометрический анализ. Общая концентрация америция в растворе определялась радиометрически по α -излучению Am^{241} в щелевой камере с коэффициентом счета $4,85 \cdot 10^{-6}$.

Получение Am (V). Промытая дистиллированной водой гидроокись Am (III) растворялась в горячем 40%-ном растворе карбоната калия. Через полученный раствор в течение 30—40 мин пропусклся озон при температуре 80—90°С. После озонирования взвесь двойного карбоната Am (V) и калия около 30 мин нагревалась на водяной бане. Осадок отделялся центрифугированием и для удаления следов Am (III) промывался 40%-ным раствором карбоната калия, а затем водой. Полученный двойной карбонат Am (V) и калия растворялся в 0,1 M хлорной кислоте и пересаживался 40%-ным раствором карбоната калия.

Получение Am (VI). Водная взвесь двойного карбоната Am (V) и калия переносилась в сосуд для озонирования. Вода удалялась

путем упаривания на водяной бане в токе озона. Сухой черный осадок растворялся в 0,1 М хлорной кислоте, и раствор вновь упаривался в токе озона.

Самовосстановление Am (V) и Am (VI). Двойной карбонат Am (V) и калия или перхлорат Am (VI) растворялся в нужной кислоте и переносился в кварцевую призматическую или стеклянную цилиндрическую кювету, которая помещалась в термостатированный держатель. Температура в кювете поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ \text{C}$. Измерения оптической плотности растворов производились на спектрофотометре СФ-4. В качестве аналитических полос были выбраны полосы поглощения с длиной волны 992 — 997 мкм для Am (VI), 715 — 718 мкм для Am (V) и 809 — 815 мкм для Am (III). Предварительно были сняты спектры поглощения Am (VI) и Am (III) во всех исследованных растворах. Спектр поглощения Am (V) практически не зависел от состава раствора.

Накопление перекиси водорода в растворе Am²⁺. Гидроокись Am (III) или двойной карбонат Am (V) и калия растворялись в 0,1 или 1,0 М серной кислоте, содержащей сульфат Ti (IV). Концентрация титана составляла 0,5 г/л. Перекись водорода определялась по поглощению титанового комплекса при длинах волн 400, 450 и 470 мкм. Концентрации Am (III) и Am (V) определялись по поглощению раствора при 811 и 717 мкм. Ti (IV) и перекисный комплекс Ti (IV) не дают поглощения при 811 и 717 мкм.

Концентрация перекиси водорода вычислялась по полученному предварительной калибровкой соотношению

$$[\text{H}_2\text{O}_2] (\text{мкМ}) = 456D_{400} = 644D_{450} = 950D_{470},$$

где D — оптическая плотность при данной длине волны.

Результаты и их обсуждение

Радиолитическое восстановление Am (VI) и Am (V) в растворах хлорной и серной кислот. На рис. 1 и 2 представлены типичные кривые восстановления америция соответственно в 2,0 М HClO_4 и 0,2 М $\text{HClO}_4 + 1,0 \text{ М Li}_2\text{SO}_4$. На рисунках наряду с изменением концентраций Am (VI), Am (V) и Am (III) приведено изменение среднего валентного состояния (N) америция, кото-

рое определяется соотношением:

$$N = \frac{6 [\text{AmO}_2^{2+}] + 5 [\text{AmO}_2^+] + 3 [\text{Am}^{3+}]}{[\text{Am}]_{\text{общ}}}.$$

При концентрациях хлорной кислоты выше 2 М и серной кислоты выше 1 М основным процессом, вызывающим изменение во времени концентраций Am (VI), Am (V) и Am (III), является диспропорционирование Am (V). Однако среднее валентное состояние в результате реакции диспропорционирования не изменяется, и уменьшение его со временем обусловлено только восстановлением.

Как видно из рис. 1 и 2, в начальный период наблюдается линейное уменьшение концентрации Am (VI) и увеличение концентрации Am (V); концентрация Am (III) в этот период остается постоянной. Когда в растворе накапливаются значительные количества Am (V), скорость восстановления Am (VI) уменьшается и концентрация Am (III) начинает возрастать. После исчезновения Am (VI) пятивалентный америций восстанавливается со скоростью, зависящей от его концентрации. Среднее валентное состояние изменяется линейно в зависимости от времени практически до полного восстановления Am (VI). Скорость взаимодействия Am (VI) с восстановителями, образующимися в результате радиолитического распада, гораздо больше скорости образования этих восстановителей; поэтому, пока в растворе присутствует Am (VI), все восстановители расходуются. Для интервала времени, при котором восстановление Am (VI) идет с постоянной скоростью,

$$-\frac{d[\text{AmO}_2^{2+}]}{dt} = \frac{d[\text{AmO}_2^+]}{dt} = k_a [\text{Am}]_{\text{общ}},$$

а

$$\frac{d[\text{Am}^{3+}]}{dt} = 0.$$

Тогда

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{dt} &= -\frac{1}{[\text{Am}]_{\text{общ}}} \frac{d}{dt} (6 [\text{AmO}_2^{2+}] + \\ &+ 5 [\text{AmO}_2^+] + 3 [\text{Am}^{3+}]) = \\ &= -\frac{1}{[\text{Am}]_{\text{общ}}} \frac{d[\text{AmO}_2^{2+}]}{dt} = k_a. \end{aligned}$$

Значения k_a , вычисленные по наклону прямолинейных участков кривых изменения среднего валентного состояния, приведены в табл. 1, где, кроме того, даны значения начального выхода восстановления $G_{\text{AmO}_2^{2+}}$.

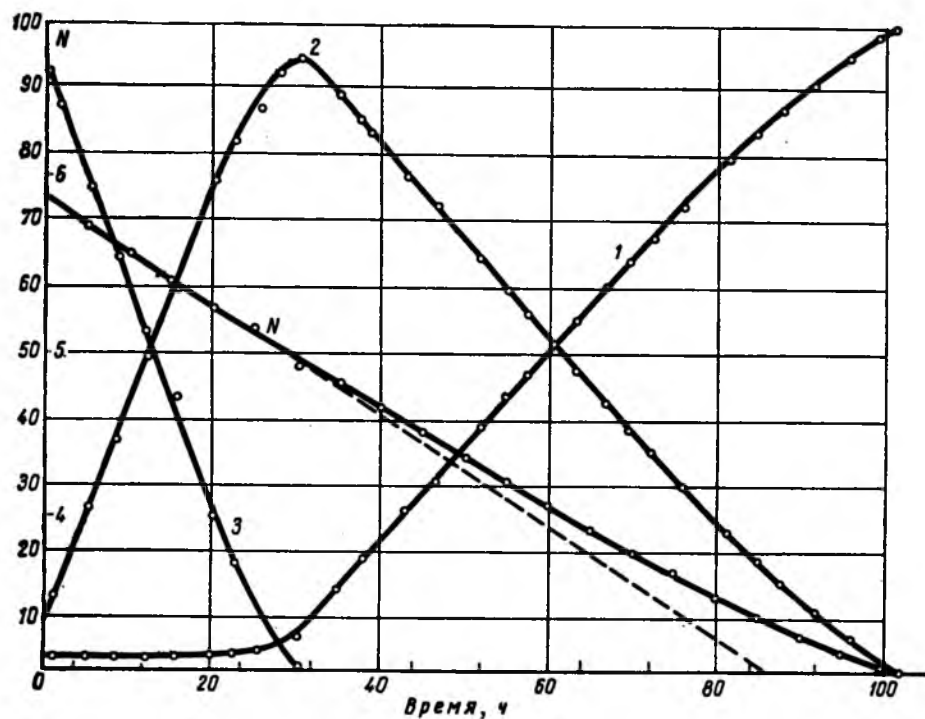


Рис. 1. Радиолитическое восстановление америция в 2,0 М HClO_4
 $([\text{Am}]_{\text{общ}} = 5,19 \text{ мМ})$:
 1—Am (III); 2—Am (V); 3—Am (VI).

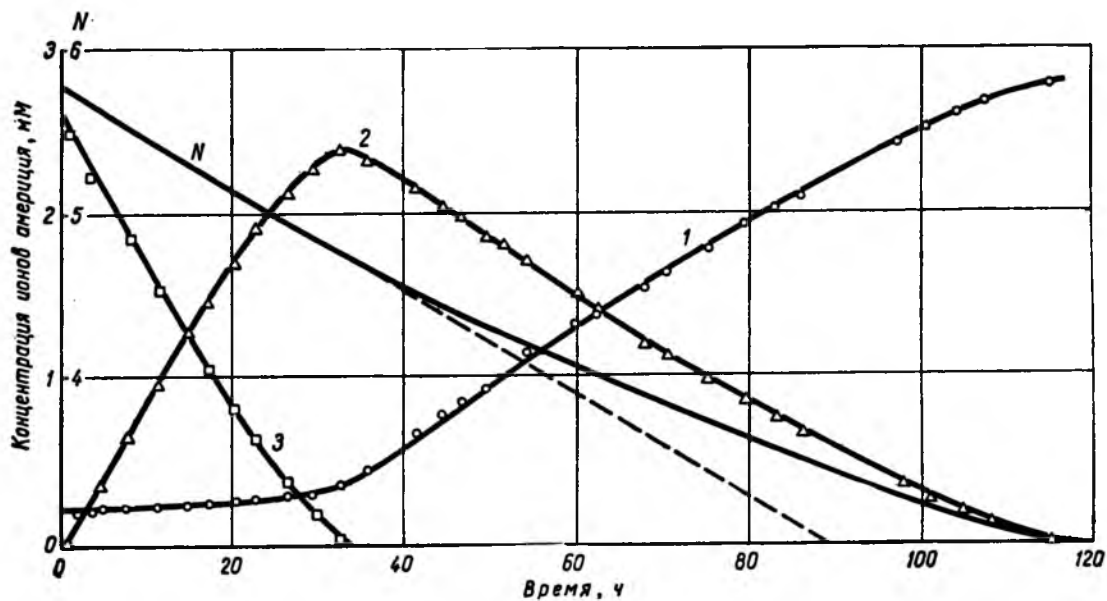


Рис. 2. Радиолитическое восстановление америция в 0,2 М $\text{HClO}_4 + 1,0 \text{ М Li}_2\text{SO}_4$ ($[\text{Am}]_{\text{общ}} = 2,79 \text{ мМ}$):
 1—Am (III); 2—Am (V); 3—Am (VI).

Константа k_a связана с выходом G соотношением

$$G = \frac{T_{1/2}}{0,693Q_a} k_a = 103,4k_a,$$

где $T_{1/2}$ — период полураспада Am^{241} (в часах); Q_a — энергия, выделяющаяся при одном акте распада (в электроновольтах).

Таблица 1

Константа скорости и выход радиолитического восстановления AmO_2^{2+}

Состав и концентрация раствора, моль/л	$k_a \cdot 10^2$ (ч ⁻¹)	$G_{\text{AmO}_2^{2+}}$, ионы/100 эв
0,2 HClO_4	4,04	4,18
2,0 HClO_4	3,20	3,31
4,0 HClO_4	3,20	3,31
6,0 HClO_4	3,40	3,52
2,0 HClO_4 +	} 3,81	3,94
+4,0 NaClO_4		
4,0 NaClO_4 +	} 3,55	3,67
+2,0 NaClO_4		
0,1 H_2SO_4	4,04	4,18
1,0 H_2SO_4	2,85	2,95
2,0 H_2SO_4	2,50	2,59
4,0 H_2SO_4	2,02	2,09
6,0 H_2SO_4	1,80	1,86
10,0 H_2SO_4	2,20	2,28
0,2 HClO_4 +	} 3,15	3,26
+1,0 Li_2SO_4		
0,2 HClO_4 +	} 2,54	2,63
+2,0 Li_2SO_4		

Аналогичное уменьшение константы восстановления в этих же кислотах наблюдали Холл и Маркин [8]. Однако приведенные в табл. 1 значения для k_a выше соответствующих констант, полученных этими авторами. Сильное влияние состава раствора на скорость восстановления нельзя объяснить комплексообразованием, как это предполагалось ранее [9]. Поскольку скорость восстановления определяется скоростью образования восстановителей, изменения константы скорости восстановления Am (VI) обусловлены только изменениями радиолитических выходов восстанавливающих продуктов.

Одним из продуктов разложения воды под действием α -излучения является перекись водорода. Ее радиационный выход определялся в растворах Am (III) в 0,1 и 1,0 M H_2SO_4 и оказался равным $1,18 \pm 0,12$ и $0,69 \pm 0,05$ молекулам перекиси водорода

на 100 эв. Сравнение этих величин с величинами выхода восстановления Am (VI) в соответствующих кислотах показывает, что восстановление Am (VI) только частично ($\sim 50\%$) вызвано перекисью водорода. Оставшаяся часть восстанавливается, по-видимому, атомами водорода, которые в насыщенном воздухом растворе существуют в виде радикалов HO_2 .

Растворы Am (VI) и Am (V) анализировались также на содержание свободной перекиси водорода. В присутствии Am (VI) перекись водорода в растворе не обнаруживается. Кривая накопления перекиси водорода в сернокислом растворе Am (V) показана на рис. 3. Как видно из этого рисунка, свободная перекись водорода появляется в растворе к концу восстановления Am (V).

Используя полученное нами значение константы скорости реакции AmO_2^{2+} с перекисью водорода в 0,1 M HClO_4 , можно оценить вклад накапливающейся в растворе перекиси водорода в наблюдаемое радиолитическое восстановление Am (V).

Таблица 2

Наблюдаемая и вычисленная скорости восстановления AmO_2^{2+} в 0,1 M H_2SO_4

($k=14,8$ моль⁻¹·л·ч⁻¹)

Время, ч	Концентрация		Скорость восстановления AmO_2^{2+} , моль·л ⁻¹ ·ч ⁻¹ ·10 ⁶		$\frac{1}{v_5} / \frac{1}{v_5^*}$, %
	AmO_2^{2+} , мМ	H_2O_2 , мМ	наблюдаемая*	вычисленная**	
42	1,72	26	92	0,66	0,7
44	1,54	30	88	0,82	0,9
46	1,37	33	86	0,67	0,8
48	1,19	36	86	0,63	0,7
50	1,03	40	83	0,61	0,7
52	0,86	44	80	0,56	0,7
54	0,71	56	79	0,59	0,7
56	0,55	84	73	0,68	0,9
58	0,42	130	60	0,81	1,4
60	0,31	208	51	0,96	1,9
62	0,22	286	43	0,93	2,2
64	0,14	370	31	0,77	2,5

$$* v_5 = \frac{d[\text{AmO}_2^{2+}]}{dt}$$

$$** v_5^* = k[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

Для расчета было принято, что константа скорости реакции AmO_2^+ с перекисью водорода в 0,1 M H_2SO_4 равна константе скорости этой реакции в 0,1 M HClO_4 . Такое допущение, очевидно, не должно вносить большой погрешности. Результаты такого расчета приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, накапливающаяся в растворе пере-

Am (V) может окисляться до Am (VI) радикалами OH, и эта реакция конкурирует с реакцией образования перекиси водорода; перекись водорода расходуется только на восстановление Am (VI).

Кинетику радиолитического восстановления AmO_2^{3+} и AmO_2^+ в водных, насыщенных воздухом растворах можно объяснить

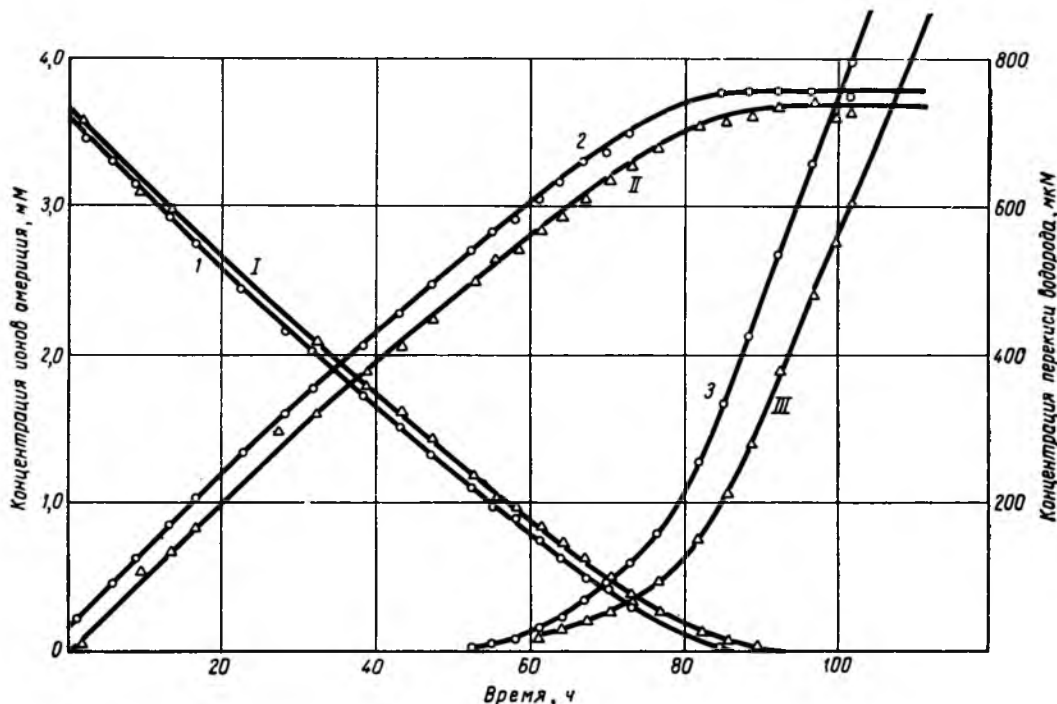
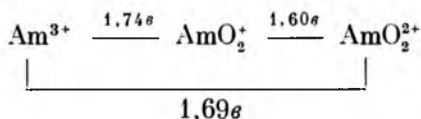


Рис. 3. Радиолитическое восстановление Am (V) и накопление перекиси водорода в 1,0 M H_2SO_4 . Первый опыт ($[\text{Am}]_{\text{общ}} = 3,76$ мМ): I — изменение концентрации Am (V); 2 — изменение концентрации Am (III); 3 — накопление перекиси водорода. Второй опыт ($[\text{Am}]_{\text{общ}} = 3,64$ мМ): I — изменение концентрации Am (V); II — изменение концентрации Am (III); III — накопление перекиси водорода.

кись водорода практически не принимает участия в восстановлении Am (V).

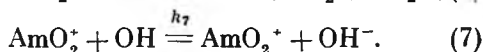
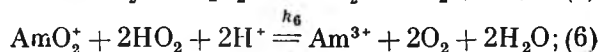
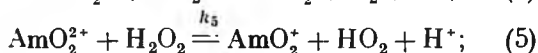
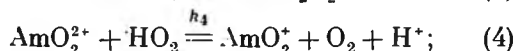
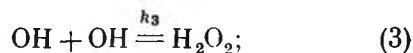
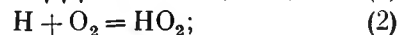
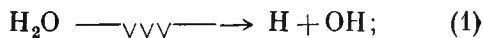
Имея в виду схему окислительно-восстановительных потенциалов Am [10]



и учитывая, что значение константы взаимодействия Am(V) с перекисью водорода невелико, можно сделать следующие предположения:

Am (V) восстанавливается только радикалами HO_2 ;

следующими реакциями:



В начальный период восстановления AmO_2^{2+} , когда концентрация AmO_2^+ мала,

кинетику всего процесса будет определяться отсюда реакциями (1–5):

$$-\frac{d[\text{AmO}_2^{2+}]}{dt} = k_4[\text{AmO}_2^{2+}][\text{HO}_2] + k_5[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]; \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{OH}]^2 - k_5[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] = 0; \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = r_{\text{H}}[\text{Am}]_{\text{общ}} + k_5[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_4[\text{AmO}_2^{2+}][\text{HO}_2] = C; \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = r_{\text{OH}}[\text{Am}]_{\text{общ}} = 2k_3[\text{OH}]^2 = 0, \quad (11)$$

где r_{H} и r_{OH} — константы скоростей образования радикалов H и OH под действием излучения Am^{241} .

Комбинируя уравнения (8–11), получаем

$$-\frac{d[\text{AmO}_2^{2+}]}{dt} = (r_{\text{H}} + r_{\text{OH}})[\text{Am}]_{\text{общ}} = k_{\alpha}[\text{Am}]_{\text{общ}}, \quad (12)$$

где $k_{\alpha} = (r_{\text{H}} + r_{\text{OH}})$.

Из уравнения (11) следует, что выход радиолитического образования перекиси водорода равен половине выхода радикалов OH , тогда

$$k_{\alpha} = r_{\text{H}} + 2r_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

При накоплении в растворе AmO_2^+ начинают влиять реакции (6) и (7), что приводит к уменьшению скорости восстановления AmO_2^{2+} и возрастанию концентрации Am^{3+} .

Когда в растворе присутствуют только AmO_2^+ и Am^{3+} , основными реакциями будут (1–3) и (5–7). Реакцией (4) можно пренебречь, поскольку концентрация AmO_2^{2+} , образующегося по реакции (7), много меньше концентрации AmO_2^+ и AmO_2^{2+} не может в значительной степени конкурировать с AmO_2^+ за радикалы HO_2 . В таком случае

$$-\frac{d[\text{AmO}_2^+]}{dt} = k_6[\text{AmO}_2^+][\text{HO}_2]^2 + k_7[\text{AmO}_2^+][\text{OH}] - k_5[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]; \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{AmO}_2^{2+}]}{dt} = k_7[\text{AmO}_2^+][\text{OH}] - k_5[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] = 0; \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = r_{\text{OH}}[\text{Am}]_{\text{общ}} - 2k_3[\text{OH}]^2 - k_7[\text{AmO}_2^+][\text{OH}] = 0; \quad (15)$$

$$\frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = r_{\text{H}}[\text{Am}]_{\text{общ}} + k_5[\text{AmO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - 2k_6[\text{AmO}_2^+][\text{HO}_2]^2 = 0, \quad (16)$$

$$-\frac{d[\text{AmO}_2^+]}{dt} = \frac{r_{\text{H}}}{2}[\text{Am}]_{\text{общ}} + \frac{r_{\text{OH}}}{2}[\text{Am}]_{\text{общ}} \frac{[\text{AmO}_2^+]}{[\text{AmO}_2^+] + \frac{2k_3}{k_7}[\text{OH}]_{\text{ст}}}, \quad (17)$$

где $[\text{OH}]_{\text{ст}}$ — стационарная концентрация радикалов OH .

Записав уравнение (17) в виде

$$-\frac{d[\text{AmO}_2^+]}{dt} = \frac{r_{\text{H}}}{2}[\text{Am}]_{\text{общ}} + \frac{r_{\text{OH}}}{2}[\text{Am}]_{\text{общ}} \frac{[\text{AmO}_2^+]}{[\text{AmO}_2^+] + c} \quad (18)$$

и интегрируя его, получаем зависимость концентрации Am (V) от времени:

$$[\text{AmO}_2^+] = [\text{AmO}_2^+]_0 - \frac{k_{\alpha}}{2}[\text{Am}]_{\text{общ}}t + \beta_1 \ln \frac{[\text{AmO}_2^+]_0 + \beta_2}{[\text{AmO}_2^+] + \beta_2}, \quad (19)$$

где $k_{\alpha} = r_{\text{H}} + r_{\text{OH}}$; $\beta_1 = \frac{r_{\text{OH}}}{k_{\alpha}}c$; $\beta_2 = \frac{r_{\text{H}}}{k_{\alpha}}c$.

Когда разница между $[\text{AmO}_2^+]_0$ и $[\text{AmO}_2^+]$ невелика, член уравнения (19), содержащий логарифм отношения, близок к нулю и концентрация AmO_2^+ изменяется в зависимости от времени практически линейно. По мере восстановления AmO_2^+ начинает влиять последний член уравнения (19), учитывающий зависимость скорости восстановления от концентрации AmO_2^+ .

Константы β_1 и β_2 можно определить на основании преобразования уравнения (19) в виде

$$\beta_1 \ln \{[\text{AmO}_2^+] + \beta_2\} = x - A, \quad (20)$$

где $x = \frac{k_{\alpha}}{2}[\text{Am}]_{\text{общ}}t + [\text{AmO}_2^+]$; $A = [\text{AmO}_2^+]_0 + \beta_1 \ln \{[\text{AmO}_2^+]_0 + \beta_2\}$,

или в виде показательной функции

$$[\text{AmO}_2^+] = \frac{e^{x/\beta_1}}{e^{A/\beta_1}} - \beta_2. \quad (21)$$

Все величины, входящие в выражение для x , определяются экспериментально, и на их основе можно построить график уравнения (21). Взяв три значения x , связанные соотношением $x_3 = \frac{x_1 + x_2}{2}$, и соответствующие

им значения концентраций AmO_2^+ , $[\text{AmO}_2^+]_i$, получим константу β_2 по уравнению

$$\beta_2 = \frac{[\text{AmO}_2^+]_1 [\text{AmO}_2^+]_2 - [\text{AmO}_2^+]_3^2}{[\text{AmO}_2^+]_1 + [\text{AmO}_2^+]_2 - 2[\text{AmO}_2^+]_3} \quad (22)$$

Зная величину константы β_2 , можно построить график уравнения (20) и по наклону получающейся прямой определить значение

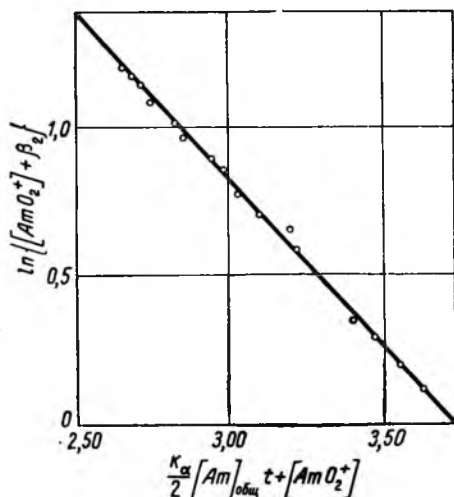


Рис. 4. Зависимость $\ln \{[\text{Am(V)}] + \beta_2\}$ от $\frac{k_a}{2} \times$
 $\times [\text{Am}]_{\text{общ}} t + [\text{Am(V)}]$ для 0,2 М HClO_4 +
 + 1,0 М Li_2SO_4 :
 $[\text{Am}]_{\text{общ}} = 3,19 \text{ мМ}$; $\frac{k_a}{2} = 1,58 \cdot 10^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $\beta_2 = 0,90 \text{ мМ}$.

константы β_1 . На рис. 4 представлена зависимость $\ln \{[\text{AmO}_2^+] + \beta_2\}$ от $x = \frac{k_a}{2} [\text{Am}]_{\text{общ}} t + [\text{AmO}_2^+]$ для одного из опытов (0,2 М HClO_4 + 1,0 М Li_2SO_4).

Полученная линейная зависимость свидетельствует о том, что уравнение (19) и тем самым наши исходные предположки подтверждаются экспериментальными результатами.

Зная величины констант β_1 и β_2 , можно определить значения констант r_{H} и r_{OH} и выходы радикалов водорода и OH (пользуясь связью между r_i и G_i). Действительно,

$$\beta_1 + \beta_2 = \frac{r_{\text{OH}}}{k_a} c + \frac{r_{\text{H}}}{k_a} c = \frac{r_{\text{OH}} + r_{\text{H}}}{k_a} c = c. \quad (23)$$

Подставив значение $c = \beta_1 + \beta_2$ в выражения для β_1 и β_2 , получаем

$$r_{\text{OH}} = \frac{\beta_1}{\beta_1 + \beta_2} k_a; \quad r_{\text{H}} = \frac{\beta_2}{\beta_1 + \beta_2} k_a. \quad (24)$$

Если учесть, что $r_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{r_{\text{OH}}}{2}$, то, определив константы k_a , β_1 и β_2 , можно вычислить величины выходов перекиси водорода и радикалов водорода для различных растворов (табл. 3). Приведенные значения выхода перекиси водорода для 0,1 и 1,0 М H_2SO_4 хорошо согласуются со значениями

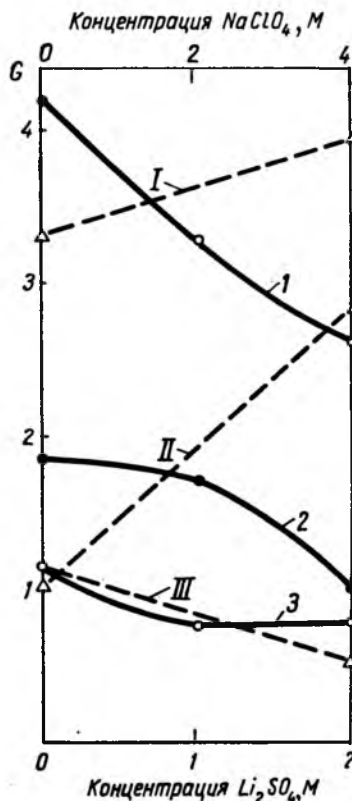


Рис. 5. Изменение выхода восстановления AmO_2^{3+} и парциальных выходов перекиси водорода и радикалов водорода в зависимости от концентраций сульфат- и перхлорат-ионов:

- 1 — $G_{\text{Am(VI)}}$ (0,2 М HClO_4 + n М Li_2SO_4) $n = 0, 1, 2$;
- 2 — G_{H} (0,2 М HClO_4 + n М Li_2SO_4) $n = 0, 1, 2$;
- 3 — $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (0,2 М HClO_4 + n М Li_2SO_4) $n = 0, 1, 2$;
- I — $G_{\text{Am(VI)}}$ (2 М HClO_4 + n М NaClO_4) $n = 0, 4$;
- II — G_{H} (2 М HClO_4 + n М NaClO_4) $n = 0, 4$;
- III — $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (2 М HClO_4 + n М NaClO_4) $n = 0, 4$.

$G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ при прямом измерении накопления перекиси водорода в растворах Am^{3+} . Такое совпадение подтверждает правильность предложенного механизма восстановления AmO_2^+ .

На рис. 5 представлены кривые изменения выхода восстановления AmO_2^{3+} и парци-

альных выходов перекиси водорода и радикалов водорода в зависимости от концентраций сульфата лития и перхлората натрия при постоянной кислотности. Для точки, соответствующей 0,2 M HClO_4 (концентрация Li_2SO_4 равна нулю), приняты значения $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и G_{H} , полученные для 0,1 M H_2SO_4 . Такая подстановка представляется оправданной, так как выходы восстановления AmO_2^{2+} в 0,2 M HClO_4 и 0,1 M H_2SO_4 практически одинаковы (см. табл. 1).

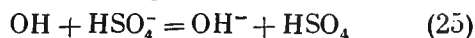
Как видно из рис. 5, увеличение концентрации Li_2SO_4 приводит к уменьшению выхода восстановления AmO_2^{2+} вследствие уменьшения выходов перекиси водорода и радикалов водорода. Падение выхода перекиси водорода с увеличением концентрации Li_2SO_4 или H_2SO_4 и связанное с этим умень-

Таблица 3

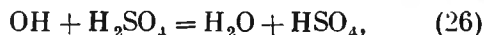
Выходы перекиси водорода и радикалов водорода в растворах серной и хлорной кислот

Состав и концентрация раствора, моль/л	$G_{\text{H}_2\text{O}_2}$, молек/100 эв	G_{H} , молек/100 эв
0,1 H_2SO_4	$1,16 \pm 0,04$	$1,86 \pm 0,11$
1,0 H_2SO_4	$0,54 \pm 0,04$	$1,87 \pm 0,07$
0,2 HClO_4 +	$0,78 \pm 0,04$	$1,73 \pm 0,08$
+ 1,0 Li_2SO_4		
0,2 HClO_4 +	$0,81 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,02$
+ 2,0 Li_2SO_4		
2,0 HClO_4	$1,15 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,09$
2,0 HClO_4 +	$0,56 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,04$
+ 4,0 NaClO_4		

шение выхода восстановления AmO_2^{2+} (см. табл. 1 и 3) можно объяснить наличием в сернокислых растворах реакций



или



которые, конкурируя с реакцией $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$, снижают выход перекиси водорода. Радикал HSO_4 или образующиеся при его участии надкислоты H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ способны окислить AmO_2^{2+} до AmO_2^{3+} , еще более уменьшая выход восстановления AmO_2^{2+} . Образование надкислот H_2SO_5 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при γ -облучении растворов серной кислоты было экспериментально показано Даниэлсом, Лайоном и Вайссом [11]. Некоторое увеличение выхода восстановления AmO_2^{2+} , наблюдающе-

еся в 10 M H_2SO_4 по сравнению с 6M H_2SO_4 , обусловлено, по-видимому, прямым действием излучения на молекулы H_2SO_4 , что приводит к образованию восстановителей типа SO_2 .

Выход восстановления америция в концентрированных (9 и 12 M) растворах хлорной кислоты сильно отличается от выхода

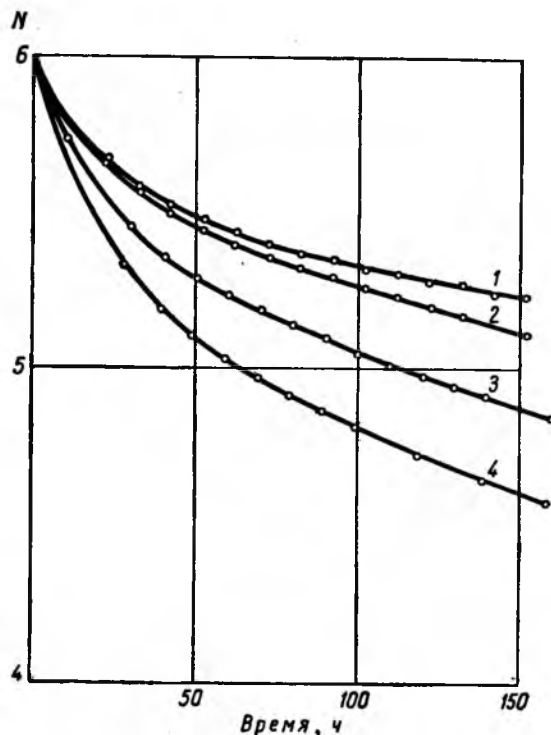


Рис. 6. Изменение среднего валентного состояния (N) америция при радиолитическом восстановлении в 9,0 M HClO_4 .

Концентрация америция, мМ: 1—4,69; 2—4,60; 3—3,83; 4—2,02.

восстановления в сернокислых и более разбавленных хлорнокислых растворах. В 9 M HClO_4 выход восстановления AmO_2^{2+} , первоначально равный $\sim 2,9$, быстро уменьшается (рис. 6). С увеличением общей концентрации америция и, следовательно, дозы облучения выход восстановления уменьшается более резко. В 12 M HClO_4 в течение 300 ч не наблюдалось восстановления AmO_2^{2+} . Это явление весьма интересно с точки зрения стабилизации высших валентных состояний америция. Очень медленное восстановление америция или полное отсутствие восстановления в концентрированной хлорной кисло-

те связано, вероятно, с радиолитическим разложением хлорной кислоты. М. Котэн [12] показал, что при действии γ -излучения на концентрированные растворы хлорной кислоты образуются Cl_2 и ClO_2 . Можно предположить, что действие излучения Am^{241} также вызывает образование хлора и двуокиси хлора, которые препятствуют восста-

Температура,
°C
25
50
75

$G_{\text{AmO}_2^{2+}}$,
ионы/100 эв
3,67
4,07
15,9*

Выход восстановления AmO_2^{2+} при температуре 75°C уменьшается с уменьшением концентрации Am (VI). На основании уве-

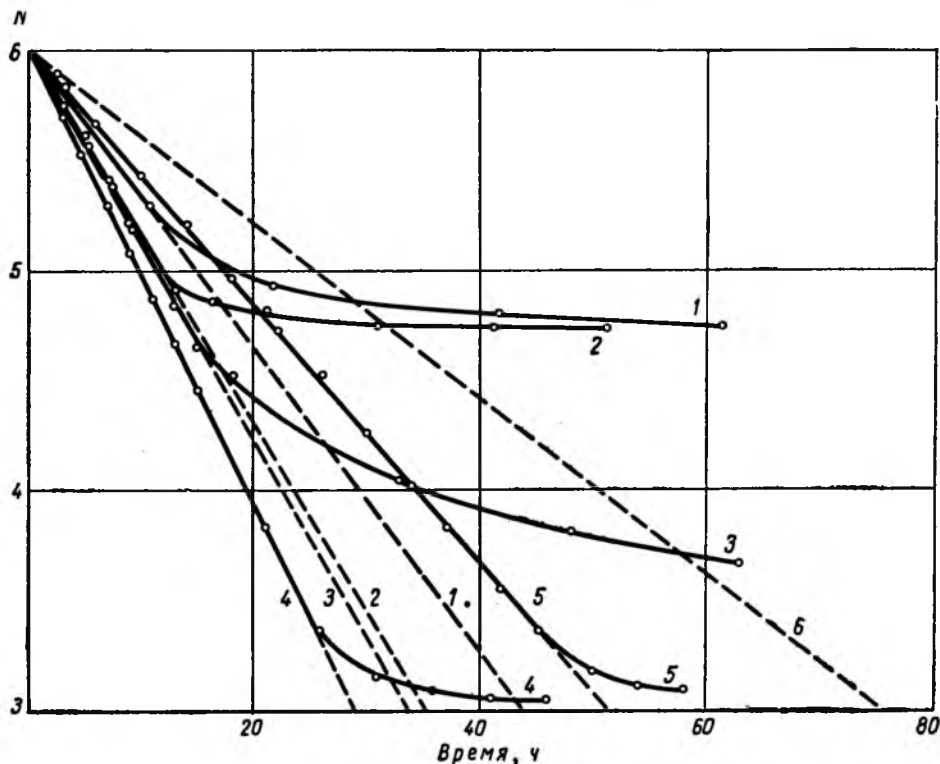


Рис. 7. Изменение среднего валентного состояния (N) америция при радиолитическом восстановлении в азотной кислоте:

1—0,5 М HNO_3 ; 2—3,0 М HNO_3 ; 3—6,0 М HNO_3 ; 4—9,0 М HNO_3 ; 5—14,3 М HNO_3 ; 6—0,2 М HClO_4 .

новлению Am (VI) и Am (V). Такое предположение подтверждается следующим наблюдением: оптическая плотность растворов Am^{3+} в 9 и 12 М HClO_4 быстро увеличивается в коротковолновой области спектра ($\lambda < 500$ мкм), что можно отнести за счет образования Cl_2 и ClO_2 , поглощающих в этой части спектра.

Влияние температуры на скорость восстановления AmO_2^{2+} изучалось в растворе 4,0 М $\text{HClO}_4 + 2,0$ М NaClO_4 . Значения выходов восстановления AmO_2^{2+} в растворе 4,0 М $\text{HClO}_4 + 2,0$ М NaClO_4 для температур 25, 50 и 75°C приведены ниже:

личения скорости восстановления AmO_2^{2+} с температурой, а также зависимости скорости восстановления от концентрации AmO_2^{2+} можно предположить, что при повышении температуры происходит восстановление AmO_2^{2+} водой, так как выход радиолитического восстановления не должен сильно зависеть от температуры. Это предположение может быть окончательно установлено исследованиями с применением долгоживущего изотопа америция — Am^{243} .

* Начальное значение выхода восстановления AmO_2^{2+} .

Радиолитическое восстановление Am (VI) и Am (V) в растворах азотной кислоты. Кривые изменения среднего валентного состояния америция в зависимости от концентрации азотной кислоты представлены на рис. 7. Прямолинейные участки кривых соответствуют содержанию в растворе Am (VI), что свидетельствует о сохранении общих кинетических закономерностей радиолитического восстановления AmO_2^{2+} (наблюдающихся в растворах хлорной и серной кислот) и для азотной кислоты.

Однако выход восстановления Am (VI) в азотной кислоте примерно в 1,5–2 раза выше максимального выхода, полученного в 0,2 М HClO_4 и 0,1 М H_2SO_4 , и в противоположность хлорноватому и серноватому растворам увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты (за исключением 14,3 М HNO_3 , где выход восстановления AmO_2^{2+} уменьшается). Полученные значения константы скорости и выходов восстановления AmO_2^{2+} в растворах азотной кислоты приведены ниже:

Концентрация HNO_3 , М	$k_a \cdot 10^2$, (ч ⁻¹)	$G_{\text{AmO}_2^{2+}}$, ионы/100 эв
0,5	6,9	7,1
3,0	8,6	8,9
6,0	8,7	9,0
9,0	10,3	10,6
14,3	5,8	6,0

Am (V) в отличие от Am (VI) восстанавливается в азотной кислоте очень медленно, и скорость его восстановления уменьшается с уменьшением концентрации AmO_2^+ . Мак-

симальная скорость восстановления AmO_2^+ составляет ~1% в 1 ч в 0,5 М HNO_3 и 0,8% в 1 ч в 3,0 М HNO_3 . Перекись водорода в азотнокислых растворах не была обнаружена.

Изменение характера радиолитического восстановления AmO_2^{2+} и AmO_2^+ в азотной кислоте по сравнению с хлорной и серной кислотами заставляет предполагать, что в азотнокислых растворах восстановление протекает за счет вторичных продуктов, образующихся при действии радикалов на азотную кислоту. Суммарный выход таких вторичных продуктов (в эквивалентах) выше общего выхода восстанавливающих продуктов радиолитического восстановления AmO_2^{2+} . С другой стороны, получающиеся вторичные продукты являются слабыми восстановителями по отношению к AmO_2^+ .

Аналогичное увеличение выхода восстановления Ce (IV) в азотной кислоте было объяснено образованием нитрит-ионов [13]. Нами было проверено восстанавливающее действие нитрит-ионов на AmO_2^+ . Оказалось, что десятикратная по отношению к AmO_2^+ добавка нитрита натрия не приводит к ускорению очень медленного радиолитического восстановления AmO_2^+ в 1,0 М HNO_3 . Ионы AmO_2^{2+} , напротив, эффективно восстанавливаются нитритом. Различное отношение к нитрит-иону, по-видимому, и объясняет различный характер восстановления AmO_2^{2+} и AmO_2^+ в азотнокислых растворах.

Поступила в Редакцию 17/XI 1958 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Werner, I. Perlman. J. Amer. Chem. Soc., 73, 495 (1951).
2. S. Stephanou, J. Nigon, R. Penne- man. J. Chem. Phys., 21, 42 (1953).
3. G. Hall, P. Herniman. J. Chem. Soc., 2214 (1954).
4. L. Asprey, S. Stephanou. AECD-924 (1950).
5. S. Gunn. UCRL-2541 (1954).
6. Г. Н. Яковлев, А. А. Зайцев, В. Н. Косяков, А. Г. Рыков, Ю. П. Соболев. Сб. «Изотопы и излучения в химии». Изд-во АН СССР, 1958, стр. 326.
7. G. Hall, T. Markin. J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 202 (1956).
8. G. Hall, T. Markin. J. Inorg. and Nucl. Chem., 4, 296 (1957).
9. Г. Н. Яковлев, В. Н. Косяков. Исследования в области геологии, химии и металлургии. Доклады советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Изд-во АН СССР, 1955, стр. 237.
10. Р. А. Пеннеман, Л. Б. Аспрей. Химия ядерного горючего. Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Госхимиздат, 1956, стр. 475.
11. M. Daniels, J. Lion, J. Weiss. J. Chem. Soc., 4388 (1957).
12. M. Cottin. J. Chim. Phys., 53, 903 (1956).
13. G. Challenger, B. Masters. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1063 (1955).