

РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В РЕДОКС РЕАКЦИЯХ АКТИНИДОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.

А. Ю. Гарнов, С. И. Никитенко.

Институт физической химии РАН.

Представлены результаты исследования равновесных и кинетических изотопных эффектов (РИЭ и КИЭ) в окислительно-восстановительных процессах актинидов, сопровождающихся фазовым переходом.

РИЭ в реакции изотопного обмена Pu(IV)-Pu(III) в системе: ТБФ на гидрофобизированном силикагеле-водный раствор HNO₃, изучены методом окислительно-восстановительной экстракционной хроматографии. Было найдено, что для изотопов ^{242/238}Pu величина коэффициента разделения α составляет 1.0024(2), причем Pu(IV) обогащается легким изотопом. Показана перспективность использования РИЭ для разделения изотопов тяжелых d-элементов, в частности олова в системе Sn(II)-Sn(IV) в присутствии аннионита.

Величины КИЭ в редокс реакциях плутония, сопровождающихся значительной перестройкой структуры реагентов и фазовыми переходами, значительно превосходят РИЭ. В реакции диспропорционирования Pu(V) в присутствии экстрагентов (ДЭЭГФК, ТИАФО, фениллоксилфосфоновая кислота), нанесенных на гидрофобизированный носитель, величины α составляют 1.025(3), 1.022(3) и 1.009(2) для ^{242/238}Pu, ^{242/239}Pu и ^{240/238}Pu, соответственно. Во всех случаях непрореагировавшая часть Pu(V) обогащается легкими изотопами. В реакции электрохимического амальгамирования плутония на ртутном катоде величина α для ^{242/239}Pu может достигать 1.053(7), причем амальгама обогащается ²⁴²Pu. Величина КИЭ в данном процессе сильно зависит от потенциала ртутного катода и [Pu(III)] в катодите.

Обсуждены возможные механизмы редокс процессов, вызывающие проявление КИЭ.