

## Восстановление Np(VI) карбогидразидом в растворах хлорной кислоты

© В. П. Шилов<sup>\*a</sup>, А. М. Федосеев<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; \* e-mail: shilovV@ipc.rssi.ru

Получена 23.05.2018, после доработки 23.05.2018, принята к публикации 19.06.2018

УДК 546.799.3

Спектрофотометрическим методом изучена стехиометрия реакции Np(VI) + карбогидразид  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$  в растворе 0.02 моль/л  $\text{HClO}_4$ . При избытке Np(VI) 1 моль карбогидразида восстанавливает 5 молей Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–2.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  (ионную силу 2.0 поддерживали добавлением  $\text{LiClO}_4$ ), содержащих 3–100 ммоль/л  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ , при температуре 20–45°C Np(VI) с концентрацией 1 ммоль/л расходуется по закону скорости первого порядка до момента, когда остается менее 0.2 ммоль/л Np(VI). Далее реакция замедляется. Скорость реакции имеет первый порядок по карбогидразиду и порядок –1.45 по ионам  $\text{H}^+$ . Активированный комплекс образуется с потерей 1 и 2 ионов  $\text{H}^+$ . Энергия активации равна  $86 \pm 5$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** нептуний(VI), карбогидразид, стехиометрия, хлорная кислота, кинетика.

DOI: 10.1134/S0033831119030043

Экстракционная переработка облученного ядерного топлива на основе диоксида урана с высокой степенью выгорания, а также на основе нитрида урана – топлива для реактора на быстрых нейтронах – требует использования для восстановления Pu(IV, VI), Np(VI), Tc(VII) реагентов, образующих в итоге минимальное количество минеральных солей. В качестве одного из таких реагентов предполагается использовать карбогидразид  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$  [1]. Однако следует иметь в виду, что карбогидразид с некоторыми ионами металлов образует взрывчатые соединения. Например, у перхлоратного комплекса карбогидразида с железом(II) обнаружена способность к бризантному взрыву [2]. Тем не менее при рациональной организации технологического процесса можно избежать неприятных инцидентов. Поэтому вполне оправдано исследование реакций актинидов(VI, V, IV) и Tc(VII) с карбогидразидом. В работе [1] изучено взаимодействие Np(VI) и Np(V) с карбогидразидом в растворах  $\text{HNO}_3$ . Отмечается, что Np(VI) с высокой скоростью при комнатной температуре переходит в Np(V). Однако кинетика этой реакции подробно не изучена.

В настоящей работе исследованы стехиометрия и кинетика реакции Np(VI) с карбогидразидом в растворах  $\text{HClO}_4$  и намечен механизм процесса.

### Экспериментальная часть

Очистку препарата  $^{237}\text{Np}$ , приготовление запасного раствора  $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$  в 0.02 моль/л  $\text{HClO}_4$ , определение концентрации Np и контроль валентных форм проводили по методикам, использованным ранее [3]. Запасной раствор карбогидразида в

воде готовили по навеске препарата (Acros Organics, США), содержащего не менее 97% основного вещества.

Хлорная кислота и перхлорат лития были квалификации х.ч., последний для дополнительной очистки перекристаллизовывали из воды и сушили на воздухе при 190°C. Запасные и рабочие растворы готовили с использованием дважды дистиллированной воды. Концентрацию  $\text{HClO}_4$  определяли титрованием стандартным раствором  $\text{NaOH}$ . Раствор  $\text{LiClO}_4$  готовили из навески безводного перекристаллизованного препарата.

Методика опытов была следующая. При изучении стехиометрии реакции в термостатированную кварцевую кювету ( $l = 1$  см) помещали около 3 мл раствора Np(VI) в 0.02 моль/л  $\text{HClO}_4$  и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 950–990 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония) или СФ-46 (ЛОМО, Россия), затем вносили аликовоту  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$  и периодически измеряли поглощение при длине волны 980.8 нм, отвечающей главной полосе поглощения Np(V). При изучении кинетики реакции в кювету помещали растворы  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  и  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$  и выдерживали 10–15 минут при заданной температуре. После внесения аликовоты запасного раствора Np(VI) следили за накоплением Np(V). Каждый опыт выполняли не менее 3 раз.

### Результаты и обсуждение

Стехиометрия реакции была изучена при 25–28°C. В растворе 0.02 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащем 2 ммоль/л Np(VI), после добавления  $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$

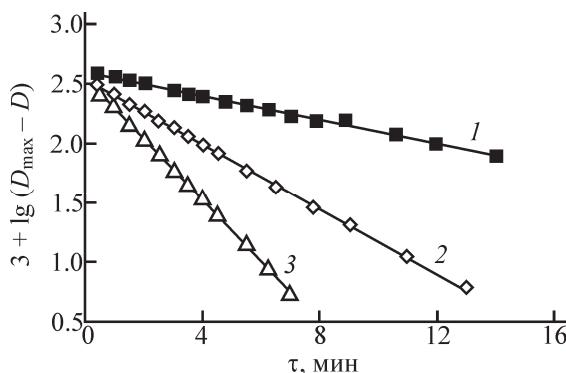
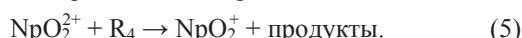
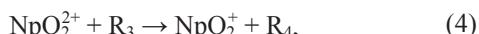
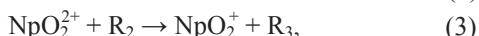
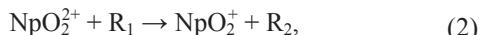
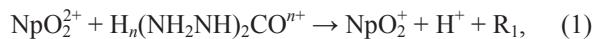


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых восстановления Np(VI) карбогидразидом.  $[\text{HClO}_4] = 2$  моль/л,  $[\text{Np(VI)}] = 1$  моль/л,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $l = 1$  см;  $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ , моль/л: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100.

до концентрации 0.2 моль/л наблюдалось накопление Np(V). По начальной скорости рассчитывали бимолекулярную константу скорости реакции и оценивали время завершения реакции на 99.9%. Оно должно было составлять 10–11 мин. Фактически рост оптического поглощения прекратился через 16 мин. За последующие 3 ч оптическая плотность увеличилась на 0.010. Концентрацию Np(V) рассчитывали с использованием молярного коэффициента погашения Np(V), равного  $410 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  [4]. В трех опытах было получено  $\Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 5$ .

Гидразин в кислой среде существует в виде катиона. Можно предположить, что и карбогидразид присоединяет в растворе  $\text{HClO}_4$  один или два протона. Поэтому между Np(VI) и карбогидразидом имеют место реакции



Отмечается [5], что при избытке карбогидразида его реакция с Np(VI) протекает с образованием газовой фазы, содержащей  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  небольшое количество  $\text{N}_2\text{O}$ . Следовательно, на каком-то этапе реакций (2)–(5) происходит гидролиз радикала, в результате отщепляются группы  $\text{N}_2\text{H}_x$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Кинетику реакции  $\text{Np(VI)} + \text{H}_n(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}^{n+}$  изучали в растворах 0.1–2.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  при ионной силе  $I = 2.0$ , которую поддерживали добавлением  $\text{LiClO}_4$ . Стехиометрия реакции позволила проводить исследования при концентрации карбогидразида, лишь в 3 раза превышающей концентрацию Np(VI). На рис. 1 приведены кинетические кривые в координатах  $\lg(D_\infty - D)$ –время при  $T = 30^\circ\text{C}$ . Для раствора 2 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащего

Таблица 1. Результаты кинетических экспериментов в растворе 2 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащем 1 моль/л Np(VI)

$T, ^\circ\text{C}$	$[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ , моль/л	$k \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_1, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
25	3	0.157	0.0523
	6	0.32	0.0533
	10	0.51	0.051
	20	1.02	0.051
	40	2.04	0.051
	100	5.97	0.060
30	3	0.312	0.104
	10	1.057	0.106
	20	2.034	0.102
	50	5.5	0.11
	100	9.91	0.099

1 моль/л Np(VI) и 100 моль/л карбогидразида, кинетическая зависимость представляет собой прямую вплоть до протекания реакции на 95%. В растворах, содержащих 50 и 20 моль/л карбогидразида, наблюдается замедление реакции после протекания ее на 86 и 77%. Причину этого определить не удалось.

Спрямление кинетических кривых в полулогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке реакции по Np(VI). Поэтому кинетическое уравнение может быть представлено в виде

$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]}{dt} = k'[\text{Np(VI)}] = k'([\text{Np(V)}]_\infty - [\text{Np(V)}]), \quad (6)$$

где  $k'$  – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены  $[\text{Np(V)}]$  на пропорциональную ей величину  $D$  уравнение (6) переходит в выражение

$$2.303 \lg(D_\infty - D) = k't + \text{const.} \quad (7)$$

Здесь  $D$  и  $D_\infty$  – текущая и конечная оптическая плотность соответственно.

Константа скорости первого порядка увеличивается прямо пропорционально концентрации карбогидразида. Данные, полученные в растворе 2 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащем 1 моль/л Np(VI), приведены в табл. 1.

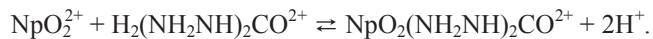
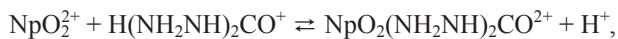
Постоянство бимолекулярной константы скорости  $k_1 = k'[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$  свидетельствует о первом порядке реакции по восстановителю, здесь  $k_1$  включает константу скорости реакции (1) и последующих быстрых реакций радикалов с Np(VI). В табл. 2 приведены значения  $k_1$  в разных условиях.

Из табл. 2 видно, что с ростом концентрации ионов  $\text{H}^+$  восстановление Np(VI) резко замедляется. На рис. 2 приведены зависимости  $k_1$  от  $[\text{H}^+]$  в логарифмических координатах. При 25 и  $30^\circ\text{C}$  экспериментальные точки лежат на прямых с угловым

**Таблица 2.** Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции  $\text{Np(VI)} + (\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ .  $I = 2$  моль/л,  $[\text{Np(VI)}] = 1$  ммоль/л,  $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 3 - 100$  ммоль/л

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{HClO}_4]$ , моль/л	$k_1, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
25	2	0.052
	1	0.12
	0.5	0.54
	0.2	1.76
	0.1	4.06
30	2	0.104
	1	0.345
	0.5	0.857
	0.2	2.79
	0.1	8.03
35	2	0.176
40	2	0.296
45	2	0.495

коэффициентом  $-1.45$ . Следовательно, восстановление идет через образование активированного комплекса с отщеплением одного и двух протонов. Активированный комплекс возникает в результате реакций



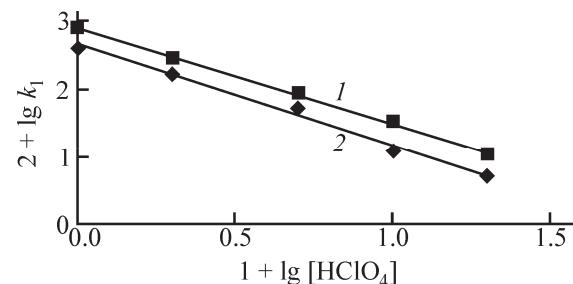
Далее происходит внутримолекулярный перенос заряда, возникают  $\text{NpO}_2^+$  и R.

Кинетическое уравнение, учитывающее всех участников процесса восстановления  $\text{Np(VI)}$  карбогидразидом в растворе  $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4$ , записывается в виде

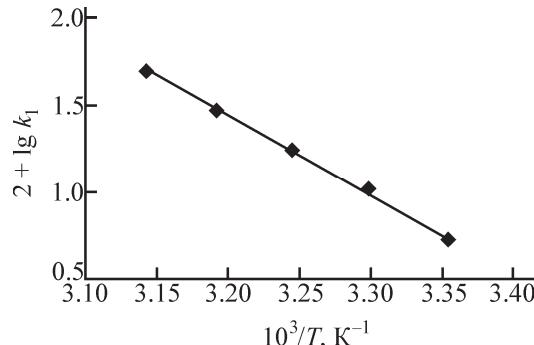
$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]}{dt} = k'[\text{NpO}_2^{2+}][(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}][\text{H}^+]^{-1.45},$$

где  $k = 0.12 \text{ л}^{-0.45} \cdot \text{моль}^{0.45} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л и  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Из температурной зависимости  $k_1$  в координатах



**Рис. 2.** Влияние концентрации ионов  $\text{H}^+$  на бимолекулярную константу скорости восстановления  $\text{Np(VI)}$  карбогидразидом в растворе с ионной силой  $I = 2$  моль/л.  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 25, 2 – 30.



**Рис. 3.** Зависимость  $\lg k_1$  реакции восстановления  $\text{Np(VI)}$  карбогидразидом от обратной температуры.  $[\text{HClO}_4] = 2$  моль/л,  $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}] = 3$  ммоль/л.

$10^3/T (\text{K}^{-1}) - \lg k_1$  (рис. 3) найдена энергия активации, равная  $86 \pm 5$  кДж/моль.

## Список литературы

- [1] Волк В. И., Марченко В. И., Двоеглазов К. Н. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 2. С. 133–138.
- [2] Liu Liu, Zunning Zhou, Shuykan Qi et al. // Centr. Eur. J. Energet. Mater. 2013. Vol. 10, N 1. P. 17–36.
- [3] Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218–220.
- [4] Шилов В. П., Федосеев А. М., Гоголев А. В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 201–203.
- [5] Dvoeglazov K. N., Bessonov A. A., Fedosseev A. M., Mitracas P. V. Study of the gas phase composition formed during oxidation–reduction reactions of hydrazine organic derivatives // Sixth Int. Conf. on Radiation and Applications in Various Fields of Research. Ohrid, Macedonia (FYROM), June 18–22, 2018. <http://rad2018.rad-conference.org/>.