

ФОТОЛИЗ ИОНОВ НЕПТУНИЯ В РАСТВОРАХ НСООН

© 2020 г. А. В. Гоголев*, В. П. Шилов, В. П. Перминов, А. М. Федосеев

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4.

*e-mail: gogolev@ipc.rssi.ru

Получена 13.05.2019, после доработки 16.10.2019, принята к публикации 16.10.2019

Спектрофотометрическим методом изучены валентные превращения ионов нептуния в муравьинокислых водных растворах под действием излучения ртутной лампы. Показано, что ионы Np(VI) за ~ 10 мин восстанавливаются до Np(IV) , содержащего небольшое количество Np(V) . Ионы Np(V) в растворах и взвесьях также эффективно восстанавливаются до Np(IV) . При фотолизе растворов Np(IV) появляется Np(III) . В 99.7%-ной НСООН превращение $\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(III)}$ происходит почти полностью. Ионы Np(III) неустойчивы и переходят в Np(IV) при хранении. Гидролиз и полимеризация Np(IV) препятствуют восстановлению Np(IV) в 1 моль/л НСООН.

Ключевые слова: нептуний(VI, V, IV, III), муравьиная кислота, фотолиз

DOI: 10.31857/S0033831120040048

Окислительно-восстановительные (редокс) реакции имеют важное значение в химии трансурановых элементов. Они являются основой процессов выделения и очистки целевых продуктов в технологических и лабораторных процессах. Одним из способов инициирования редокс-процессов является фотолиз. Фотохимические превращения ионов $5f$ -элементов, в том числе нептуния, в водных растворах обсуждались в обзоре [1]. Применительно к топливному циклу фотохимические превращения ионов нептуния обсуждаются в работе [2]. Имеющий устойчивые степени окисления состояния от $3+$ до $6+$ нептуний является удобным и информативным объектом для изучения фотохимических превращений комплексных соединений $5f$ -элементов в различных средах. Высокая устойчивость оксокатионов Np(V) в воде и водно-органических средах и, напротив, резкое снижение его устойчивости при небольшом содержании H_2O в органических растворителях затрудняют прогнозирование фотохимических превращений и стабилизации различных валентных состояний в таких средах.

До настоящего времени различные авторы изучали фотохимические превращения ионов нептуния преимущественно в растворах сильных

кислот [1, 2]. Известны также работы по фотолизу карбонатных растворов нептуния [3]. Еще одной перспективной средой для проведения фотохимических процессов являются водные растворы муравьиной кислоты, так как продукт окисления НСООН – углекислый газ – удаляется из реакционного объема. В настоящей работе изучены фотохимические превращения ионов нептуния в смесях НСООН– H_2O под действием света ртутных ламп ДРК-120.

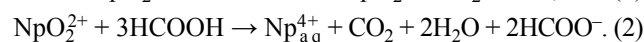
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали HClO_4 и LiHCOO квалификации х.ч. и 99.7%-ную НСООН ($\text{НСООН}_{\text{конц}}$) квалификации ч.д.а. ^{237}Np очищали анионообменным методом и осаждением оксалата. Водные растворы перхлоратов шести- и пятивалентного ^{237}Np готовили по использованному ранее методикам [4, 5]. Для УФ облучения растворов применяли установку ВИО-1 с двумя лампами ДРК-120. Облучение и регистрацию спектров растворов проводили в кварцевых спектрофотометрических кюветах с тефлоновыми пробками с длиной оптического пути 1 см. Контроль присутствия валентных форм нептуния в облучаемых растворах осуществляли на спектрофотометре Shimadzu-UV 3100. Перед

регистрацией спектров в нептунийсодержащие муравьинокислые растворы добавляли HClO_4 до концентрации ~ 1 моль/л для устранения наложения полос поглощения Np(V) ($\lambda_{\text{max}} \sim 980$ нм) и гидролизованного Np(IV) ($\lambda_{\text{max}} \sim 974\text{--}976$ нм). Для расчета концентрации Np(V) в запасном растворе использовали коэффициент погашения в максимуме около 980 нм, равный 395 л/(моль·см) [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что муравьиная кислота и формиат-ионы проявляют восстановительные свойства в реакциях со многими ионами металлов. Однако ионы Np(VI) в кислых водных растворах, содержащих муравьиную кислоту, относительно устойчивы, и для проведения реакций (1) и (2) в 0.1–4.0 моль/л HClO_4 , содержащей 0.001–1.0 моль/л НСООН , применяют катализаторы [7]

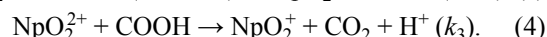
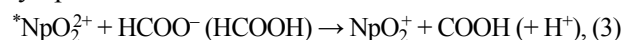


Поэтому первоначально была проверена устойчивость Np(VI) в 99.7%-ной НСООН при температуре 22–29°C и рассеянном комнатном освещении. В растворе, содержащем 1.5 ммоль/л Np(VI) , за время хранения 170 мин оптическая плотность в полосе поглощения Np(V) (D_{980}) возросла от 0.03 до 0.04. В 10 моль/л НСООН D_{980} возросла от 0.025 до 0.028 за 94 мин. В 1 моль/л НСООН растворе, содержащем первоначально Np(VI) ($D_{1223} = 0.04$) и Np(V) ($D_{980} = 0.034$) за время хранения 122 ч в темноте при температуре 5°C D_{980} увеличилась до 0.045. Рост D_{980} свидетельствует о протекании в растворах НСООН реакции (1) даже в темновых условиях, однако этот процесс достаточно медленный. Так как в неводных и смешанных растворителях усиливается тенденция ионов NpO_2^+ к диспропорционированию, была проверена устойчивость Np(V) в 99.7% НСООН и в 10 моль/л НСООН . Обнаружено, что диспропорционирование Np(V) происходит чрезвычайно медленно даже в присутствии 0.9 моль/л HClO_4 . Предварительные опыты показали, что за время проведения фотохимических экспериментов темновые реакции с участием ионов NpO_2^{2+} и NpO_2^+ не вносят заметный вклад в наблюдаемые процессы.

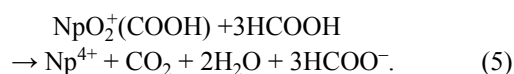
Ионы Np(VI) в $\text{НСООН}_{\text{конц}}$ по-видимому, сольватированы молекулами муравьиной кислоты или образуют формиатные комплексы. Об этом

свидетельствует положение максимума полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 1237$ нм. При уменьшении концентрации НСООН до 10 моль/л (и соответствующем увеличении концентрации H_2O) λ_{max} смещается до 1225 нм, т.е. приближается к положению, характерному для аква-иона NpO_2^{2+} . В 1 моль/л НСООН $\lambda_{\text{max}} \sim 1223$ нм, т.е. соответствует положению аква-иона Np(VI) [6].

Наличие интенсивной полосы поглощения в УФ части спектра способствует эффективной фотоактивации ионов Np(VI) под действием УФ излучения ртутной лампы. Относительно устойчивый при комнатном освещении Np(VI) (1 ммоль/л) под действием УФ излучения был полностью восстановлен до Np(IV) с небольшой примесью Np(V) за 10 мин в 99.7%-ной и 10 моль/л НСООН . В 1 моль/л НСООН , содержащей 1 ммоль/л Np(VI) , для завершения реакций (1) и (2) потребовалось ~ 25 мин. Следовательно, нептунил-ионы эффективно активируются УФ излучением и окисляют НСООН (НСОО^-). По аналогии с фотохимическими реакциями уранил-ионов можно представить механизм превращения возникающих в процессе поглощения УФ излучения $\text{NpO}_2^{2+} + h\nu \rightarrow {}^*\text{NpO}_2^{2+}$ фотовозбужденных нептунил-ионов ${}^*\text{NpO}_2^{2+}$ в виде двух реакций



Нептунил-ионы в отличие от уранил-ионов не имеют долгоживущего возбужденного состояния, однако присутствие молекул муравьиной кислоты либо формиат-ионов в их координационной сфере обеспечивает эффективный внутрисферный перенос электрона от лиганда к металлу. Скорость реакции (4) контролируется диффузией [8]. Если реакция (3) протекает внутрисферно, то можно предположить, что часть возникших ион-радикальных пар претерпевает последующее превращение согласно реакции (5)



Появившийся Np(IV) в начальной стадии фотолиза реагирует с Np(VI)



Снижение концентрации Np(VI) замедляет реакцию (6), и в муравьинокислом растворе в процессе фотолиза накапливается смесь ионов Np(V) и Np(IV) .

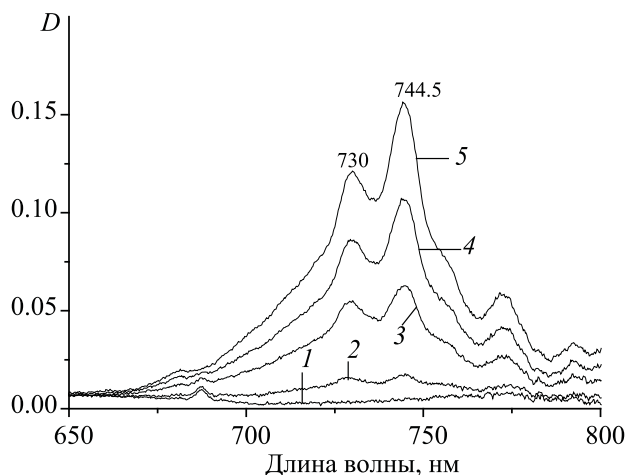
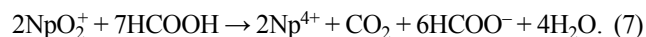


Рис. 1. Накопление Np(IV)_p при УФ облучении растворов, содержащих 1 моль/л HCOOH и 1.6 ммоль/л Np(V) . $\Sigma\tau_{\text{обл}}$ (мин): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 120.

Небольшая растворимость нептуния(V) в $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$ затрудняет изучение фотолиза таких растворов. После добавления раствора NpO_2ClO_4 к $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$ из расчета 0.8 ммоль/л Np(V) была получена тонкодисперсная взвесь, содержащая в спектре характерную для нептуноил-иона полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 980$ нм и добавочные полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 1004$ и 1116 нм. Также в спектре присутствовала очень небольшая полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 731$ –732 нм, характерная для Np(IV) . За первые 5 мин УФ облучения характерное для Np(IV) поглощение исчезло и появилось за последующие 5 мин. Затем накопление Np(IV) резко ускорилось. Взвесь и осадок за время фотолиза растворились и при суммарном времени облучения $\Sigma\tau_{\text{обл}} = 30$ мин раствор содержал только Np(IV) .

В 1 и 10 моль/л HCOOH , содержащей 1.6 ммоль/л Np(V) , его полное превращение в Np(IV) завершалось за 25–30 мин. В растворах, содержащих первоначально Np(V) , после появления в растворе четырехвалентного нептуния отчетливо наблюдается ускорение процесса (7).



Этот факт объясняется наличием у ионов Np(IV) более интенсивных полос поглощения в УФ области по сравнению с Np(V) и HCOOH . Последующие фотохимические превращения осуществляются вследствие поглощения УФ излуче-

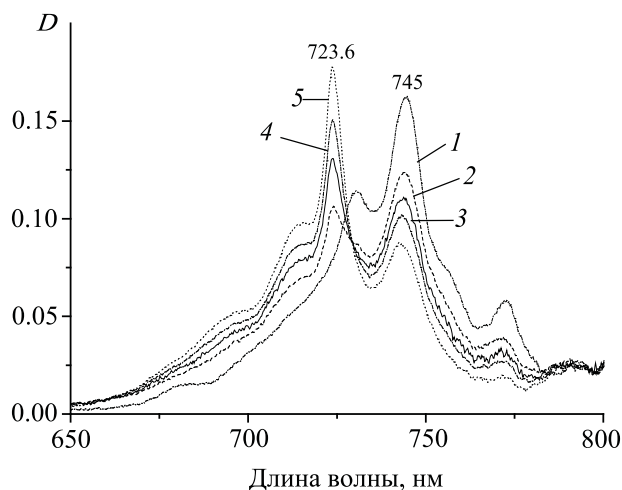


Рис. 2. Деполимеризация Np(IV)_p в растворе, содержащем 0.91 моль/л HClO_4 , 0.91 моль/л HCOOH и 1.4 ммоль/л $[\text{Np(IV)}]$. 1 – спектр исходного раствора с $[\text{HCOOH}] = 1$ моль/л и $[\text{Np(V)}] = 1.6$ ммоль/л. Время, прошедшее после добавления 10 моль/л HClO_4 τ (мин): 2 – 5, 3 – 10, 4 – 22, 5 – 44.

ния ионами Np(IV) , форма существования которых изменяется в процессе фотолиза. В 99.7%-ной и 10 моль/л HCOOH эти изменения протекают и после завершения УФ облучения.

УФ облучение муравьинокислых растворов, содержащих Np(VI) или Np(V) , приводит к их полному превращению в Np(IV) . Однако форма полос и положение λ_{max} в спектре таких растворов свидетельствуют об отсутствии в них после завершения фотолиза аква-ионов Np(IV) . Аналогичные спектральные характеристики муравьинокислых растворов Np(IV) , представленные в статье [9], свидетельствуют, по мнению авторов, о нахождении Np(IV) в растворах с $\text{pH} > 2.3$ в виде гексаядерных комплексов $\text{Np}_6(\mu\text{-HCOO})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$, содержащих формиат-ионы и гидроксильные мостики. Эта структура подтверждена результатами EXAFS спектроскопии. В более кислой области гексамер находится в равновесии с гидроксоформиатным и гидроксокомплексами $\text{Np}(\text{HCOO})(\text{OH})_2^+$, $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{Np}(\text{OH})^{3+}$. Работа [9] была выполнена в растворах с суммарной концентрацией $[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = 1$ моль/л. В более концентрированных растворах HCOOH возрастает вероятность нахождения большего числа формиат-ионов и меньшего числа гидроксильных ионов в координационной сфере Np(IV) . Однако форма спектров и положение λ_{max} свидетельствуют о присутствии

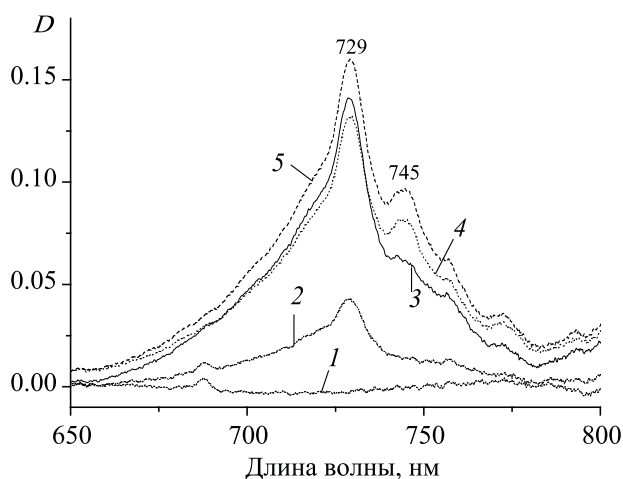


Рис. 3. Накопление Np(IV)_p при УФ облучении растворов, содержащих 10 моль/л НСООН и 1.6 ммоль/л Np(V) . $\Sigma \tau_{\text{обл}}$ (мин): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 10 (+55 мин без УФ облучения), 5 – 15.

в растворах полимерных частиц даже в 99.7%-ной НСООН. Относительно медленное образование и диссоциация гексамерных комплексов Np(IV) были зарегистрированы нами во время и после прекращения фотолиза и после подкисления УФ облученных растворов соответственно.

В процессе фотолиза растворов Np(V) , в 1 моль/л НСООН, возникающий Np(IV)_p имеет спектр, характерный для гексамерного комплекса $\text{Np}_6(\mu\text{-НСОО})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ (рис. 1).

Соотношение D_{744}/D_{730} для спектра 5 составляет 1.29, что меньше аналогичной величины ~ 1.38 (рН 2.47), оцененной по Fig. S1 в дополнительной информации к статье [9], и подтверждает неполную полимеризацию Np(IV) за время фотолиза. Через 20.5 ч хранения при комнатной температуре D_{744}/D_{730} составляет 1.43, т.е. Np(IV) полностью перешел в полимерную форму Np(IV)_p (рис. 2, спектр 1).

Прибавление к содержащим гидролизованый Np(IV)_p растворам HClO_4 до концентрации 0.9 моль/л HClO_4 вызывает трансформацию спектра, показанную на рис. 2. За 44 мин форма полосы поглощения в области 650–800 нм приобретает вид, характерный для $\text{Np(IV)}_{\text{aq}}$, возможно находящегося в равновесии с моноформатным комплексом.

Из рис. 2 видно, что максимум с $\lambda_{\text{max}} = 730$ нм за время смешивания смещается до 723.6 нм и имеет место изменение соотношения оптических плот-

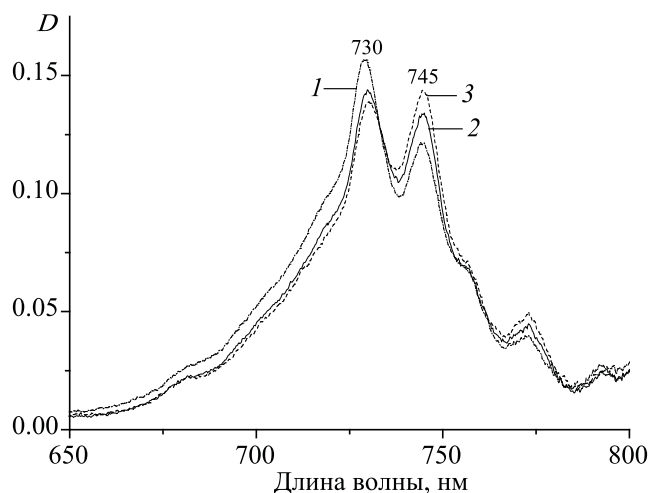


Рис. 4. Спектры растворов, содержащих 10 моль/л НСООН и 1.6 ммоль/л Np(IV) (1) и 0.1 моль/л LiHCOO . Время прошедшее после добавления LiHCOO τ (мин): 2 – 45 мин, 3 – 4 ч 15 мин.

ностей $D_{744}/D_{723.6}$. Полоса поглощения приобретает вид с одним явно выраженным максимумом.

В содержащих 1.6 ммоль/л Np(V) растворах в 10 моль/л НСООН УФ облучение также приводит к накоплению Np(IV) , однако спектральные изменения в таких растворах (рис. 3) отличаются от показанных выше для растворов 1 моль/л НСООН. Наличие в спектре полосы одного максимума с $\lambda_{\text{max}} = 729$ нм позволяет предполагать, что Np(IV) возникает в виде моноядерного иона, содержащего в координационной сфере несколько формиат-ионов или молекул недиссоциированной муравьиной кислоты.

Скорость полимеризации возникающего в реакции (7) Np(IV) заметно меньше, чем в растворах 1 моль/л НСООН. Величина D_{744}/D_{730} не достигает полученного в 1 моль/л НСООН значения даже через 18.5 ч (рис. 4, спектр 1).

Внесение в раствор формиата лития вызывает дальнейшие изменения спектра, однако даже через 19.5 ч (рис. 5, спектр 1) $D_{744}/D_{730} = 1.05$, т.е. Np(IV) не переходит полностью в полимерную форму в растворе, содержащем 10 моль/л НСООН + 0.1 моль/л LiHCOO .

В $\text{НСООН}_{\text{конц}}$, содержащей Np(VI) или Np(V) , возникающий при УФ облучение спектр растворов имеет один явно выраженный максимум и может быть отнесен к смеси моноядерных формиатных комплексов Np(IV) . Подтверждением этому явля-

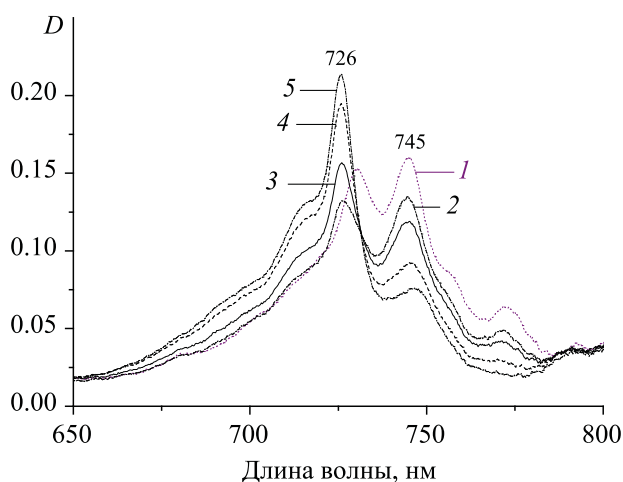


Рис. 5. Деполимеризация Np(IV)_p в растворе, содержащем 0.91 моль/л HClO_4 , 9.1 моль/л HCOOH и 1.4 ммоль/л $[\text{Np(IV)}]_p$. 1 – спектр исходного раствора, содержащего 10 моль/л HCOOH и 1.6 ммоль/л Np(IV) . Время, прошедшее после добавления 10 моль/л HClO_4 , τ (мин): 2 – 5, 3 – 15, 4 – 21, 5 – 3 ч 50 мин.

ется смещение λ_{max} до ~ 725 нм. Вследствие недостатка H_2O возможна также пересольватация ионов Np(IV) молекулами недиссоциированной муравьиной кислоты. Однако уже в процессе фотолиза спектр Np(IV) изменяет вид. Наблюдается рост максимума с $\lambda_{\text{max}} = 745.8$ нм. Максимум с $\lambda_{\text{max}} 725$ нм смещается до 732.5 нм и интенсивность его заметно снижается. Такое изменение спектра продолжается и после завершения УФ облучения. Величина $D_{745.8}/D_{732.6} = 0.95$, полученная через 20 ч хранения раствора при комнатной температуре, значительно меньше $D_{744}/D_{730} = 1.43$ в 1 моль/л HCOOH и $D_{744.5}/D_{729} = 1.29$ в 10 моль/л HCOOH . По-видимому, процесс полимеризации $\text{Np(IV)} \rightarrow \text{Np(IV)}_p$ затрудняет большая концентрация HCOOH и соответственно недостаточная концентрация H_2O . Внесение HClO_4 до концентрации 0.9 моль/л в 10 моль/л HCOOH , содержащую Np(IV)_p вызывает спектральные изменения, показанные на рис. 5. В спектре Np(IV) после завершения деполимеризации $\lambda_{\text{max}} = 726$ нм.

УФ облучение растворов Np(IV) в $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$ вызывает изменение спектра раствора вследствие превращения Np(IV) в Np(III) (рис. 6).

За первые 50 мин УФ облучения спектр 1 на рис. 6 не изменился, за последующие 70 мин Np(IV) восстановился до Np(III) . При дальнейшем УФ облучении до $\Sigma \tau_{\text{обл}} = 180$ мин из раствора выпал осадок, вероятно формиат нептуния(III).

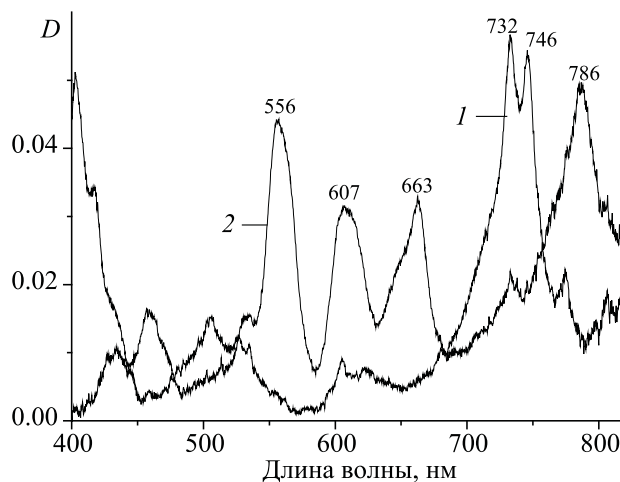


Рис. 6. Спектры $\text{HCOOH}_{\text{конц}}$, содержащей 0.85 ммоль/л Np(IV) до (1) и после (2) УФ облучения в течение 120 мин. Полосы Np(III) имеют λ_{max} 556, 607, 663 и 786 нм.

УФ облучение 10 моль/л HCOOH , содержащей 1.6 ммоль/л Np(IV) , также вызывает появление в растворе Np(III) . После 85 мин хранения в темноте при комнатной температуре Np(III) в спектрофотометрической кювете отсутствовал, вероятно, вследствие окисления проникающим в кювету кислородом.

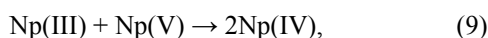
В отличие от растворов с высокой концентрацией HCOOH накопление Np(III) при фотолизе растворов Np(IV)_p в 1 моль/л HCOOH не происходит в течение 120 мин. Полученный после УФ облучения раствор имеет полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 974$ нм и группу полос с наиболее интенсивными максимумами при 744 и 730 нм. Затем к муравьинокислому раствору Np(IV) была добавлена 10 моль/л HClO_4 в количестве, необходимом для подавления диссоциации HCOOH и гидролиза Np(IV) . Общий вид спектра в области 600–800 нм приобретает вид, характерный для аква-ионов Np(IV) . В длинноволновой части спектра исчезает полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 974$ нм и появляется принадлежащая $\text{Np(IV)}_{\text{aq}}$ полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 960$ нм. После хранения этого раствора в спектрофотометрической кювете в течение ~ 20 ч в спектре появилась полоса с $\lambda_{\text{max}} = 980$ нм, принадлежащая Np(V) . Последующее УФ облучение раствора, содержащего 0.91 моль/л HClO_4 , 0.91 моль/л HCOOH , ~ 0.52 ммоль/л Np(IV) и

~0.39 ммоль/л Np(V), приводит к появлению в спектре полос поглощения, характерных для Np(III). После 90 мин фотолиза концентрация Np(III) составляла ~0.39 ммоль/л. Из полученных результатов следует, что полимерный Np(IV)_p не восстанавливается фотохимически в растворах 1 моль/л НСООН до Np(III). Напротив, моноядерные аква- или акваформиаток комплексы Np(IV) в растворах, содержащих НСlO₄ и 0.9 моль/л НСООН, под действием УФ излучения частично восстанавливаются до Np(III). В 99.7%-ной и 10 моль/л НСООН Np(IV) находится частично в виде моноядерных акваформиаток комплексов, и фотохимическое восстановление до Np(III) происходит без добавки НСlO₄. Ионы Np(III) при хранении раствора в спектрофотометрической кювете полностью окисляются до Np(IV).

Полимерные и моноядерные комплексы нептуния(IV) имеют в УФ области коэффициенты поглощения, значительно превышающие аналогичные величины для Np(V) и НСООН. Поэтому в растворах происходит фотоактивация ионов Np(IV). Последующий процесс



имеет важное значение в механизме фотолиза растворов Np(IV) и Np(V). Возникающие в реакции (8) ионы Np(III) восстанавливают Np(V) до Np(IV),



т.е. процесс фотохимического восстановления Np(V) в муравьиной кислоте является фотокаталитическим.

Полученные результаты показывают, что под действием УФ излучения в муравьинокислых растворах стабилизируется Np(IV). Соотношение концентраций полимерных (возможно гексамерных) и мономерных комплексных ионов нептуния зависит от концентрации муравьиной кислоты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсов А.Б., Шилов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 1957.
2. Kessinger G.F., Kyser E.A., Almond P.M. Literature Review: Reduction of Np(V) to Np(IV)—Alternatives to Ferrous Sulfamate. SRNL-STI-2009-00610. P. 4.
3. Шилов В.П. Юсов А.Б. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 4. С. 326.
4. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218.
5. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 348.
6. Hagan P.G., Cleveland J.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. Vol. 28, N 12. P. 2905.
7. Ананьев А.В., Шилов В.П. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 1. С. 41.
8. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1996. Т. 30, № 5. С. 388.
9. Takao K., Takao Sh., Scheinost A.C., Bernhard G., Hennig Ch. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, N 3. P. 1336.