

ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(VI) ДИФОРМИЛГИДРАЗИНОМ В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *ShilovV@ipc.rssi.ru; **fedosseev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021, после доработки 17.11.2021, принята к публикации 24.11.2021

Спектрофотометрическим методом изучена стехиометрия реакции Np(VI) с диформилгидразином $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$, ДФГ, в растворах 0.01 и 0.1 моль/л HClO_4 . При избытке Np(VI) 1 моль ДФГ восстанавливает 4.4 моля Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–1.0 моль/л HClO_4 (ионную силу $I = 1.0$ поддерживали добавлением LiClO_4), содержащих 5–50 ммоль/л ДФГ, при 20–45°C Np(VI) с концентрацией 0.6–2.1 ммоль/л восстанавливается по закону скорости первого порядка. Порядок скорости реакции составляет 1 по ДФГ и –1 по ионам H^+ . Активированный комплекс образуется с потерей 1 иона H^+ . Энергия активации равна 67 ± 3 кДж/моль.

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

DOI: 10.31857/S0033831122040050, **EDN:** FRPICE

Переработку отработавшего ядерного топлива (смешанный нитрид урана и плутония) реактора на быстрых нейтронах предполагается осуществлять экстракционными методами. Аффинаж урана планируется проводить экстракционно-хроматографически, и для удаления примесей нептуния и технекия из раствора нитрата уранила намечается восстанавливать их диформилгидразином, ДФГ, до неэкстрагируемых соединений. Кинетика восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворах азотной кислоты изучена в работе [1]. Было найдено, что порядок скорости реакции по Np(VI) равен 1, порядки по ДФГ и HNO_3 составляют 1.3 и –1.55 соответственно. Эти величины были получены при переменной ионной силе, поэтому делать выводы о механизме реакции затруднительно.

В данной работе исследована стехиометрия и кинетика реакции нептуния(VI) с ДФГ в растворах хлорной кислоты при постоянной ионной силе и намечен механизм процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат ^{237}Np очищали от примесей методом анионного обмена. Приготовление запасного рас-

твора Np(VI) и его стандартизацию выполняли по методикам, изложенным в работе [2]. Запасной раствор диформилгидразина в воде готовили по навеске препарата, поставленного Acros Organics. HClO_4 и LiClO_4 были квалификации х.ч. LiClO_4 для дополнительной очистки перекристаллизовывали из воды и сушили на воздухе при 190°C. Для приготовления запасных и рабочих растворов использовали дважды дистиллированную воду. Концентрацию HClO_4 определяли титрованием стандартным раствором NaOH . Раствор LiClO_4 готовили по навеске безводного препарата.

Опыты проводили по следующей методике. Для определения стехиометрии реакции в кварцевую кювету ($l = 1$ см) с приклеенной крышкой и пробкой из фторопласта помещали 3 мл раствора Np(VI) в 0.01 или 0.1 моль/л HClO_4 и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 950–1000 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 100 (Япония) или СФ-46 ЛОМО (Россия). Затем вносили аликовту раствора $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$ и периодически измеряли оптическую плотность при длине волны 980.2 (Shimadzu) или 980.4 нм (СФ-46), отвечающую главной полосе поглощения Np(V). При изучении кинетики реакции кювету с раствором HClO_4 ,

Таблица 1. Определение стехиометрии реакции нептуний(VI) + $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$

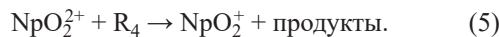
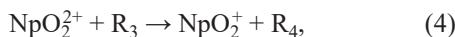
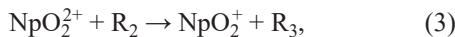
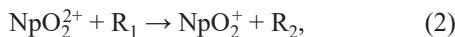
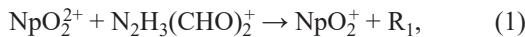
[HClO_4], моль/л	[Np(VI)], ммоль/л	[$\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$], ммоль/л	[Np(VI)]/[$\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$]	[Np(V)], ммоль/л	$\Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2]$
0.01	3.5	0.446	7.86	1.976	4.44
0.01	3.5	0.445	7.86	1.864	4.19
0.01	3.5	0.428	8.18	1.999	4.67
0.1	4.0	0.468	8.55	2.050	4.38
0.1	4.0	0.468	8.55	1.989	4.25
Среднее					4.4 ± 0.2

LiClO_4 и $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$ помещали в термостатированную ячейку в кюветном отделении спектрофотометра, выдерживали 7–10 мин, вносили аликвоту запасного раствора Np(VI) и следили за накоплением Np(V).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрия реакции была изучена при 25°C. В растворе 0.01 или 0.1 моль/л HClO_4 , содержащем 3.5–4 ммоль/л Np(VI), после добавления $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$ до 0.4–0.5 ммоль/л сразу же началось накопление Np(V). По начальной скорости рассчитывали бимолекулярную константу скорости реакции и оценивали время завершения реакции на 99.9%. Оно должно составлять 0.3 и 3 ч. Для полной уверенности, что реакция закончилась, растворы выдерживали 5–6 ч. Концентрацию Np(V) рассчитывали с использованием молярного коэффициента погашения $\varepsilon = 400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Результаты показаны в табл. 1. В 5 опытах было получено отношение $\Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2] = 4.4 \pm 0.2$.

Гидразин в кислой среде существует в виде катиона. Можно предположить, что и ДФГ в растворе HClO_4 присоединяет протон. Поэтому между Np(VI) и ДФГ протекают следующие реакции:



Кроме того, на каком-то этапе радикалы гидролизуются и вступают во взаимодействие между собой.

Кинетику реакции Np(VI) + $\text{N}_2\text{H}_3(\text{CHO})_2^+$ изучали в растворах 0.1–1.0 моль/л HClO_4 при ионной

силе $I = 1.0$, которую поддерживали добавлением LiClO_4 . Стехиометрия реакции позволяла проводить исследования при концентрациях ДФГ, лишь в 3–5 раз превышающих концентрацию Np(VI).

Кинетические кривые накопления Np(V) почти соответствуют кинетическим кривым реакций, протекающих по закону скорости первого порядка. В координатах времени– $\lg(D_\infty - D)$ начальные участки кривых спрямляются, но через 5–7 мин наблюдается резкое отклонение этих линий в сторону оси абсцисс, т.е. реакция ускоряется. Отсюда следует, что молекула ДФГ, попадая в кислый раствор, активируется, по-видимому переходит из одной конформации в другую, при этом образуется более прочный комплекс с ионом NpO_2^{2+} . Поэтому были выполнены опыты, в которых смесь HClO_4 и ДФГ выдерживали 1, 2 и 20 ч, а затем вносили аликвоту раствора Np(VI). Во всех случаях кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах оставалась прямой от начала до завершения реакции на 95%. Двухчасовая выдержка обеспечивала максимальную скорость реакции. Все последующие опыты выполняли с выдержкой 2 ч. При необходимости работать с растворами, содержащими менее 1 моль/л HClO_4 , выдерживали 2 ч смесь ДФГ и 1 моль/л HClO_4 и затем добавляли воду или раствор LiClO_4 . На рис. 1 приведены кинетические зависимости в полулогарифмических координатах для раствора 1 моль/л HClO_4 , содержащего 50 ммоль/л ДФГ и 0.65, 1.15 и 1.65 ммоль/л Np(VI), при 24.5°C.

Кинетические зависимости прямолинейны, что свидетельствует о первом порядке реакции по Np(VI). 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 пропор-

Таблица 2. Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции $\text{Np(VI)} + \text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$, $I = 1.0$ моль/л, $[\text{Np(VI)}] = 1$ ммоль/л, $[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2] = 5$ ммоль/л

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{HClO}_4]$, моль/л	$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
20.5	1.0	0.133
25	1.0	0.202
	0.5	0.427
	0.2	1.01
	0.1	2.05
30	1.0	0.313
35	1.0	0.490
40	1.0	0.733
45	1.0	1.098

циональную ей величину D уравнение (6) трансформируется в выражение

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

здесь D и D_∞ – текущая и конечная оптическая плотность раствора.

Константа скорости первого порядка увеличивается пропорционально концентрации ДФГ. Это видно на примере растворов 1 моль/л HClO_4 , содержащих 1 ммоль/л Np(VI) и 5–50 ммоль/л ДФГ, при 25°C .

$[\text{ДФГ}], \text{ммоль/л}$	5	10	20	50
$k' \times 10^3, \text{с}^{-1}$	0.995	2.20	4.26	9.85
$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	0.20	0.22	0.21	0.20

Поэтому кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]}{dt} = k[\text{Np(VI)}][\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2]. \quad (8)$$

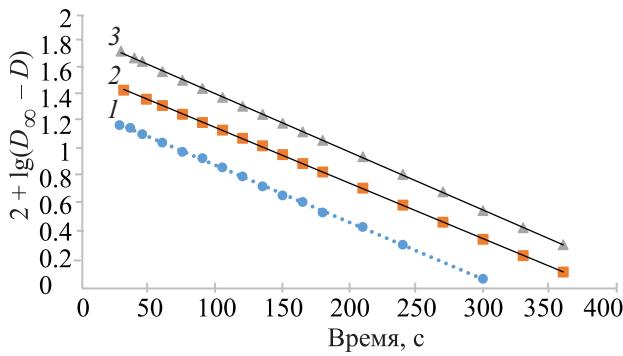
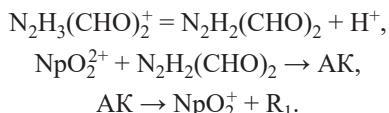


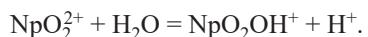
Рис. 1. Кинетические кривые восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворе 1 моль/л HClO_4 + 50 ммоль/л ДФГ. $T = 24.5^\circ\text{C}$. $[\text{Np(VI)}]$, ммоль/л: 1 – 0.6, 2 – 1.15, 3 – 1.65.

Бимолекулярная константа скорости k в изученном диапазоне концентраций $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$ остается постоянной. Методом стационарных концентраций можно показать, что $k = nk_1$, n – число реакций, включая медленную реакцию (1) и последующие быстрые реакции радикалов с Np(VI) , k_1 – константа скорости реакции (1). В табл. 2 представлены значения k в различных условиях.

Из данных, представленных в таблице, видно, что восстановление Np(VI) замедляется с ростом концентрации HClO_4 . На рис. 2 приведена зависимость k от $[\text{H}^+]$ в логарифмических координатах. При 25°C экспериментальные точки лежат вблизи прямой с угловым коэффициентом -1.0 . Отсюда следует, что восстановление Np(VI) протекает через образование активированного комплекса (АК) с отщеплением одного протона, вероятно в стадии, предшествующей возникновению активированного комплекса:



Механизм реакции с участием гидролизованного Np(VI) , как это постулировано для объяснения результатов реакции $\text{Np(VI)} + \text{N}_2\text{H}_5^+$ в растворе HClO_4 [3], маловероятен. Константа гидролиза



$K = [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/[\text{NpO}_2^{2+}]$. В растворе 1 моль/л NaClO_4 методом потенциометрии найдено $\lg K = -5.19$ [4]. Эта величина согласуется со значением $\lg K = -5.45$, измеренным методом импульсного ра-

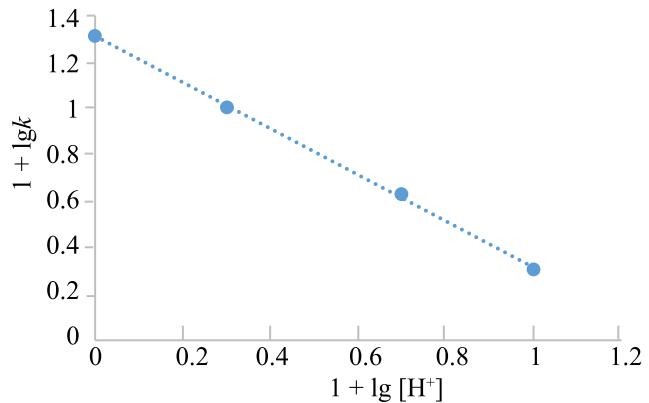


Рис. 2. Влияние концентрации ионов H^+ на константу скорости восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворе с ионной силой 1.0 при 25°C .

Таблица 3. Кинетические параметры реакций Np(VI) с производными гидразина в растворе азотной кислоты при $I = 2$ моль/л и 25°C

Реагент	m	n	$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}; k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	Ссылка
Гидразин	1	-1.25	0.23	70.3	[7]
Метилгидразин	1	-1	0.88	58.6	[8]
1,2-Диметилгидразин	1	-1	0.72	43.2	[9]
1,1-Диметилгидразин, $I = 1.0$	1	-1	0.78	43.2	[10]
Этилгидразин	1	-1	0.54	61.5	[11]
Изопропилгидразин	1	-0.9	0.32	65.4	[12]
<i>tert</i> -Бутилгидразин	0.9	-1	0.086	61.3	[13]
Формилгидразин	1	-1	0.132	85.2	[14]
Диформилгидразин, $I = 1.0$	1	-1	0.186		[10]
Ацетилгидразин	1	-1	0.13	76.5	[14]
2-Оксигидразин	1	-1	5	56.7	[15]

диолиза [5]. Если в скорость-определяющей стадии взаимодействуют NpO_2OH^+ и ДФГ,



то скорость реакции описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]}{dt} = k_2[\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{ДФГ}].$$

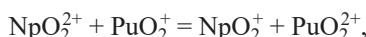
Концентрацию NpO_2OH^+ находим по соотношению

$$[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2^{2+}] + [\text{NpO}_2\text{OH}^+].$$

Так как $[\text{NpO}_2^{2+}] = [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/K$, то $[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2\text{OH}^+] + [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/K$. В растворе 1 моль/л HClO_4 концентрация гидролизованной формы $[\text{NpO}_2\text{OH}^+] = [\text{Np(VI)}]/(1 + [\text{H}^+]/K) = [\text{Np(VI)}]/(1 + 10^{5.19}) = [\text{Np(VI)}] \times 6.5 \times 10^{-6}$. Кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]}{dt} = k_2[\text{Np(VI)}] \cdot 6.5 \times 10^{-6}[\text{ДФГ}] = k[\text{Np(VI)}][\text{ДФГ}].$$

Отсюда $k_2 \cdot 6.5 \times 10^{-6} = 0.2$ и $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Эта величина превышает бимолекулярную константу скорости для реакции



равную $2.4 \times 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [6]. Причем между реагирующими частицами возникает катион-катионный комплекс, что ускоряет реакцию. Такие комплексы известны для $\text{U(V)} + \text{U(VI)}$, $\text{Np(V)} + \text{U(VI)}$.

Изменение ионной силы влияет на скорость реакции $\text{Np(VI)} + \text{ДФГ}$. В растворе 0.1 моль/л HClO_4 $k = 2.90 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, в растворе 0.1 моль/л $\text{HClO}_4 + 0.9 \text{ моль/л LiClO}_4 k = 2.05 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Уменьшение скорости реакции с ростом ионной силы характерно для взаимодействия противоположно заряжен-

ных частиц. В данном случае NpO_2^{2+} контактирует с неподеленной парой электронов атома азота в молекуле ДФГ.

На рис. 3 показана температурная зависимость k в координатах Аррениуса. Энергия активации составляет $67 \pm 3 \text{ кДж/моль}$.

Скорость процесса восстановления Np(VI) диформилгидразином передается следующим кинетическим уравнением, включающим всех участников:

$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]}{dt} = k_0[\text{Np(VI)}][\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2][\text{H}^+]^{-1}. \quad (9)$$

В растворе 1 моль/л HClO_4 значение k_0 численно равно k , т.е. 0.2, но размерность с^{-1} .

Сравним стехиометрию реакций Np(VI) с гидразином и с ДФГ. В растворе 1 моль/л HClO_4 при недостатке гидразина отношение $\Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ растет от 1 до 1.7 при увеличении $[\text{Np(VI)}]/[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ от 1.2 до 11.5 [3]. Таким образом, при равных концен-

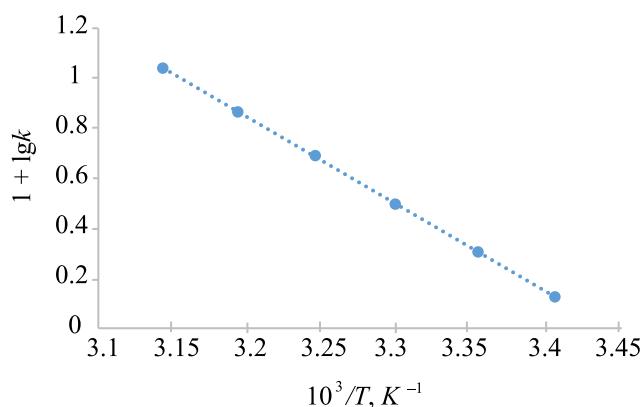


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости восстановления Np(VI) от обратной температуры в растворе 1 моль/л HClO_4 .

трациях реагентов или при избытке гидразина 1 ион $N_2H_5^+$ восстанавливает 1 ион Np(VI), но 1 молекула ДФГ восстанавливает 4.4 иона Np(VI). В растворе 1 моль/л $HClO_4$ при $25^\circ C$ константа скорости реакции Np(VI) с гидразином $k = 0.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3], т.е. одинаковая с константой скорости Np(VI) с ДФГ. Но в случае ДФГ вслед за первой медленной стадией идут быстрые реакции. Выше отмечалось, что $k = nk_1$, поэтому $k_1 = k/4.4 = 0.045 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Отсюда следует, что реакция (1) более медленная, чем реакция Np(VI) с $N_2H_5^+$.

Поиск бессолевых реагентов для экстракционной переработки облученного ядерного топлива вынуждает исследовать различные соединения, в том числе органические замещенные гидразина. Основа поиска – изучение кинетики восстановления Np(VI) и Pu(IV) в растворах азотной и хлорной кислот. Установлено, что кинетика большинства реакций Np(VI) с производными гидразина описывается уравнением

$$-\frac{d[Np(VI)]}{dt} = k[Np(VI)][Red]^m = \\ = k_0[Np(VI)][Red]^m[H^+]^n.$$

При $[HNO_3] = 1 \text{ моль/л}$ k и k_0 численно равны, но отличаются размерностью. В табл. 3 даны кинетические параметры, т.е. m , n , k , энергия активации E реакций Np(VI) с производными гидразина в растворах HNO_3 .

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что порядок скорости реакции по восстановителю равен 1, порядок относительно ионов H^+ равен или близок к -1 . Одноковая зависимость константы скорости от концентраций реагентов позволяет сделать вывод об одинаковом механизме реакций, включающем участие в медленной стадии незаряженных форм производных гидразина. Эти формы образуются в быстрой предварительной стадии де-протонирования.

В работе [13] рассмотрены общие закономерности реакций окисления замещенных гидразинов. Отмечается, что реакционная способность определяется, с одной стороны, основностью гидразинов, с другой – индукционным эффектом радикалов-заместителей (индукционными константами Тафта).

В работе [1] на основании полученных порядков скорости реакции относительно реагентов сделан вывод о протекании двух параллельных реакций.

Это не соответствует действительности. Однако в работе [1] опыты проводились без поддержания постоянной ионной силы, поэтому приведенные там константы следует рассматривать как «кажущиеся» величины, недостаточно строгие, чтобы делать заключение о механизме реакций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двоеглазов К.Н., Павлюкевич Е.Ю., Митрикас П.В. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 498.
2. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218.
3. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 16, № 1. С. 84–90.
4. Cassol A., Magon L., Tomat G., Portanova R. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 3. P. 515–519.
5. Schmidt K.H., Gordon S., Thompson M., Sullivan J.C., Mulac W.A. // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21, N 3. P. 321–328.
6. Fulton R.B., Newton T.W. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74, N 8. P. 1661–1669.
7. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 2. С. 194.
8. Колтунов В.С., Баранов С.М., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 2. С. 155.
9. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 28.
10. Taylor R.J., May I., Koltunov V.S., Baranov S.M., Marcheno V.I., Mezhov E.A., Zhubavleva G.I., Savilova O.A. // Radiochim. Acta. 1998. Vol. 81, N 3. P. 149.
11. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 45–50.
12. Баранов С.М., Колтунов В.С., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 20–24.
13. Колтунов В.С., Баранов С.М., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 25–30.
14. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. Жарова Т.П. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 34.
15. Баранов С.М., Колтунов В.С. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 58.