

Восстановление Np(VI) карбогидразидом в растворах хлорной кислоты

© В. П. Шилов*^a, А. М. Федосеев^a

^a 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 (NH₂NH)₂CO в растворе 0.02 моль/л HClO₄. При избытке Np(VI) 1 моль карбогидразида восстанавливает 5 молей Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–2.0 моль/л HClO₄ (ионную силу 2.0 поддерживали добавлением LiClO₄), содержащих 3–100 ммоль/л (NH₂NH)₂CO, 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 H⁺. Активированный комплекс образуется с потерей 1 и 2 ионов H⁺. Энергия активации равна 86 ± 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 (NH₂NH)₂CO [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 HNO₃. 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 HClO₄ и намечен механизм процесса.

Экспериментальная часть

Очистку препарата ²³⁷Np, приготовление запасного раствора NpO₂(ClO₄)₂ в 0.02 моль/л HClO₄, 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 HClO₄ определяли титрованием стандартным раствором NaOH. Раствор LiClO₄ 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 HClO₄ и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 950–990 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония) или СФ-46 (ЛМО, Россия), затем вносили аликвоту (NH₂NH)₂CO и периодически измеряли поглощение при длине волны 980.8 нм, отвечающей главной полосе поглощения Np(V). При изучении кинетики реакции в кювету помещали раствор HClO₄, LiClO₄ и (NH₂NH)₂CO и выдерживали 10–15 минут при заданной температуре. После внесения аликвоты 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 HClO₄, содержащем 2 ммоль/л Np(VI), после добавления (NH₂NH)₂CO

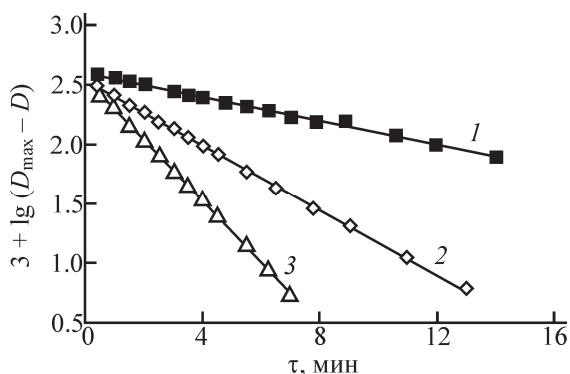
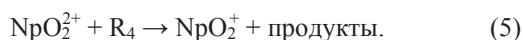
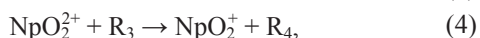
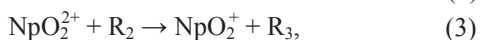
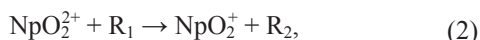
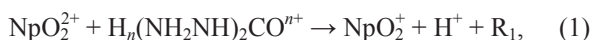


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых восстановления Np(VI) карбогидразидом. $[\text{HClO}_4] = 2$ моль/л, $[\text{Np(VI)}] = 1$ ммоль/л, $T = 30^\circ\text{C}$, $l = 1$ см; $[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$, ммоль/л: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100.

до концентрации 0.2 ммоль/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 HClO_4 один или два протона. Поэтому между Np(VI) и карбогидразидом имеют место реакции



Отмечается [5], что при избытке карбогидразид его реакция с Np(VI) протекает с образованием газовой фазы, содержащей N_2 , CO_2 небольшое количество N_2O . Следовательно, на каком-то этапе реакций (2)–(5) происходит гидролиз радикала, в результате отщепляются группы N_2H_x и H_2CO_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 HClO_4 при ионной силе $I = 2.0$, которую поддерживали добавлением LiClO_4 . Стехиометрия реакции позволила проводить исследования при концентрации карбогидразид, 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 HClO_4 , содержащего

Таблица 1. Результаты кинетических экспериментов в растворе 2 моль/л HClO_4 , содержащем 1 ммоль/л Np(VI)

$T, ^\circ\text{C}$	$[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}],$ ммоль/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 ммоль/л Np(VI) и 100 ммоль/л карбогидразид, кинетическая зависимость представляет собой прямую вплоть до протекания реакции на 95%. В растворах, содержащих 50 и 20 ммоль/л карбогидразид, 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

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

где k' – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены $[\text{Np(VI)}]$ 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_∞ – текущая и конечная оптическая плотность соответственно.

Константа скорости первого порядка увеличивается прямо пропорционально концентрации карбогидразид. Данные, полученные в растворе 2 моль/л HClO_4 , содержащем 1 ммоль/л Np(VI), приведены в табл. 1.

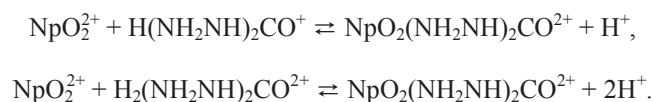
Постоянство бимолекулярной константы скорости $k_1 = k'[(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}]$ свидетельствует о первом порядке реакции по восстановителю, здесь k_1 включает константу скорости реакции (1) и последующих быстрых реакций радикалов с Np(VI). В табл. 2 приведены значения k_1 в разных условиях.

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

Таблица 2. Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции Np(VI) + (NH₂NH)₂CO. I = 2 моль/л, [Np(VI)] = 1 ммоль/л, [(NH₂NH)₂CO] = 3–100 ммоль/л

T, °C	[HClO ₄], моль/л	k ₁ , л·моль ⁻¹ ·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 NpO₂⁺ и R.

Кинетическое уравнение, учитывающее всех участников процесса восстановления Np(VI) карбогидразидом в растворе HClO₄ + LiClO₄, запишется в виде

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

где k = 0.12 л^{-0.45}·моль^{0.45}·с⁻¹ при [H⁺] = 1 моль/л и T = 25°C.

Из температурной зависимости k₁ в координатах

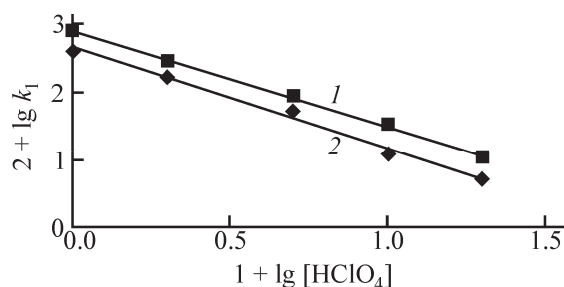


Рис. 2. Влияние концентрации ионов H⁺ на бимолекулярную константу скорости восстановления Np(VI) карбогидразидом в растворе с ионной силой I = 2 моль/л. T, °C: 1 – 25, 2 – 30.

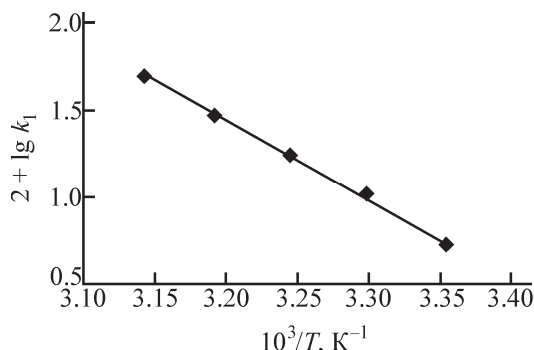


Рис. 3. Зависимость lgk₁ реакции восстановления Np(VI) карбогидразидом от обратной температуры. [HClO₄] = 2 моль/л, [(NH₂NH)₂CO] = 3 ммоль/л.

10³/T (K⁻¹)–lgk₁ (рис. 3) найдена энергия активации, равная 86 ± 5 кДж/моль.

Список литературы

- [1] Волк В. И., Марченко В. И., Двоеглазов К. Н. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54, N 2. С. 133–138.
- [2] Riu 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, N 3. С. 218–220.
- [4] Шилов В. П., Федосеев А. М., Гоголев А. В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 3. С. 201–203.
- [5] Dvoeglazov K. N., Bessonov A. A., Fedosseev A. M., Mitricas 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/>.