

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ Pu(VI) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2020 г. А. М. Федосеев^а, В. П. Шилов^{а,*}

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

Получена 10.01.2019, после доработки 21.09.2019, принята к публикации 21.09.2019

Спектрофотометрическим методом изучена стехиометрия реакции восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА в растворах 0.05–0.5 моль/л HClO₄ при температуре 23°C. При избытке Pu(VI) 1 моль ЭДТА восстанавливает 2.5±0.5 моля Pu(VI) в атмосфере воздуха, причём основным продуктом реакции является Pu(V). При pH раствора 4.5 1 моль ЭДТА восстанавливает 5±0.5 моля Pu(VI). В 0.1 моль/л HClO₄ в инертной атмосфере реакция восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА практически не идёт, тогда как при pH 4.5 реакция проходит в течение ~1 мин. В растворах 0.05–0.5 моль/л HClO₄ (ионную силу 1.0 поддерживали добавлением LiClO₄) при температуре 23–45°C Pu(VI) расходуется по закону скорости первого порядка. Скорость реакции имеет первый порядок по ЭДТА и порядок –2 по ионам H⁺. Активированный комплекс образуется с потерей 2 протонов. Энергия активации равна 128±10 кДж/моль. Высказаны предположения о возможном участии кислорода в механизме реакции.

Ключевые слова: плутоний(VI), этилендиаминтетрауксусная кислота, восстановление, кинетика

DOI: 10.31857/S0033831120010037

Взаимодействие этилендиаминтетрауксусной кислоты и её анионов с ионами плутония в различных степенях окисления изучается достаточно длительное время, и основные усилия были направлены на определение состава и прочности комплексов в системах с участием этих частиц [1–4]. В вышеуказанных работах было установлено, что плутоний в степенях окисления III, IV, V и VI образует весьма прочные комплексы с анионами ЭДТА различной степени протонирования, а также что Pu(VI) и Pu(V) восстанавливаются ЭДТА в широком диапазоне pH растворов, причём и Pu(V), и даже Pu(VI) не восстанавливаются полностью до более низких степеней окисления [4]. Полярнографическим и спектрофотометрическим методами [3] изучено взаимодействие Pu(VI) с ЭДТА при pH более 1 и показано, что скорость восстановления Pu(VI) возрастает с увеличением pH и концентрации ЭДТА, однако число ионов PuO₂²⁺, реагирующих с 1 молем ЭДТА, определено равным 7. Это представляется довольно неожиданным, поскольку стехиометрический коэффициент в реакции NpO₂²⁺ с ЭДТА найден равным 4 [5], принимая во внимание, что потенциал пары NpO₂²⁺/NpO₂⁺ превышает потенциал пары PuO₂²⁺/

PuO₂⁺ на 200 мВ. Поэтому представляется интересным изучить более детально кинетику реакции Pu(VI) с ЭДТА и устойчивость Pu(VI) в растворах ЭДТА при различных значениях pH и температуры, чему и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работу выполняли с ²³⁹Pu, очищенным анионообменным способом. Из азотнокислого раствора Pu(VI), десорбированного с колонки, осаждали оксалат Pu(IV), который промывали, растворяли в HNO₃ и упаривали до влажных солей; остаток растворяли в 3 моль/л HNO₃. Полученный раствор служил в качестве запасного. Аликвоту запасного раствора упаривали досуха с концентрированной хлорной кислотой и растворяли в бидистилляте. Полученный раствор использовали в течение одного дня. Спектры регистрировали в диапазоне длин волн 350–1300 нм с использованием спектрофотометра Shimadzu-PC 3100 (Япония). Концентрацию Pu(VI) определяли спектрофотометрически в 0.1–1.0 моль/л HClO₄ с использованием значения ε₈₃₀ = 500 л·моль⁻¹·см⁻¹. В растворах 0.05–0.5 моль/л HClO₄ в изученных условиях в присутствии различных концентраций H_nY⁽⁴⁻ⁿ⁾⁻ спектр Pu(VI) не

меняется и не наблюдается сдвига максимума поглощения при $\lambda = 830$ нм. Растворы ЭДТА готовили, как описано в работе [5].

Комплекс $\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ готовили введением в раствор 1 моль/л CH_3COONa , перекристаллизованного из воды, раствор ~ 0.1 моль/л перхлората плутония. Реакционную смесь выдерживали при температуре $\sim 6^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов для получения относительно крупных кристаллов соединения. Перед использованием комплекс промывали водой и высушивали на воздухе.

В опытах по кинетике пробирку с раствором HClO_4 , LiClO_4 и ЭДТА помещали в термостатированный закрытый сосуд в воду, уровень которой превышал уровень раствора в пробирке. Через ~ 5 мин после установления термического равновесия в раствор вносили аликвоту раствора перхлората плутония, перемешивали и отбирали из полученного раствора аликвоты 0.02–0.2 мл и вносили в кварцевую кювету с $l = 1$ см, содержащую 0.8–0.9 мл 1 моль/л HClO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала была оценена стехиометрия реакции Pu(VI) с ЭДТА при температуре 45°C в растворе 0.1 моль/л HClO_4 , содержащем 20 ммоль/л Pu(VI) и 3 ммоль/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$; результаты опытов представлены ниже.

Время, мин	[Pu(VI)], ммоль/л
1	15
12	12
32	10
54	9
82	8.8
132	7.4

По этим данным можно оценить значение $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{Y}]$, которое близко к 2.5. Раствор был оставлен на ночь при комнатной температуре (23°C), и на следующий день концентрация Pu(VI) была найдена равной 10 ммоль/л. Этот результат позволяет предположить, что возможно протекание реакций с участием кислорода, поскольку все опыты проводили на воздухе. Для выяснения возможности влияния кислорода воздуха на процессы, протекающие в системе Pu(VI)–ЭДТА, были выполнены следующие опыты в запаянных стеклянных ампулах. Кислород воздуха из раство-

ров, помещённых в стеклянные ампулы, удаляли барботированием азота, и ампулы запаивали в токе азота. Раствор содержал 0.056 моль/л Pu(VI), 0.056 моль/л ЭДТА и 0.1 моль/л HClO_4 ; через 6 сут цвет раствора из оранжево-бежевого стал коричневатым. Раствор выдерживали при 45°C в течение 7 ч, заметных изменений не обнаружено. Через 9 сут начал выпадать очень мелкий осадок. После вскрытия ампулы аликвоту 0.02 мл раствора внесли в кювету, содержащую 1 мл 1 моль/л HClO_4 ; из полученного спектра расчёт концентрации Pu(VI) даёт величину 0.036 моль/л. Осадок отделили центрифугированием, промыли водой и растворили в 1 мл 1 моль/л HClO_4 ; спектр полученного раствора указывает на присутствие в растворе четырёхвалентного плутония, но оценить его концентрацию достаточно сложно из-за её низкой величины. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция восстановления Pu(VI) ЭДТА в слабокислых растворах идёт очень медленно и при таких высоких концентрациях в отсутствие кислорода воздуха заметный вклад в изучаемое взаимодействие могут вносить радиолитические процессы.

Для оценки стехиометрии восстановления Pu(VI) ЭДТА при более высоких значениях pH провели следующий опыт. Навеску твёрдого комплекса $\text{Na}[\text{PuO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ растворили в воде и получили раствор с содержанием Pu(VI) 5.5 ммоль/л. Добавили аликвоту 0.5 моль/л уксусной кислоты до концентрации, равной содержанию натрия для поддержания величины pH ~ 4.5 , через этот раствор и раствор 3.43 ммоль/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ барботировали азот для удаления из них кислорода воздуха. Аликвоту деаэрированного раствора 3.43 ммоль/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ для получения содержания $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 0.5 ммоль/л внесли в раствор Pu(VI) и из реакционной смеси сразу отобрали аликвоту для определения концентрации Pu(VI). Содержание Pu(VI) снизилось приблизительно в два раза. При последующем контроле содержания Pu(VI) в барботируемой азотом реакционной смеси было установлено, что его концентрация не меняется, по меньшей мере, в течение 30 мин. На основании полученных данных расчёт $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{Y}]$ даёт величину 5 ± 0.5 .

В более концентрированном (0.2 моль/л) растворе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ с pH 4.5 реакция восстановления Pu(VI) протекает очень быстро. Так, например, в ампулу с 0.5 мл раствора 0.2 моль/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ в атмосфере азота добавили 0.07 мл раствора

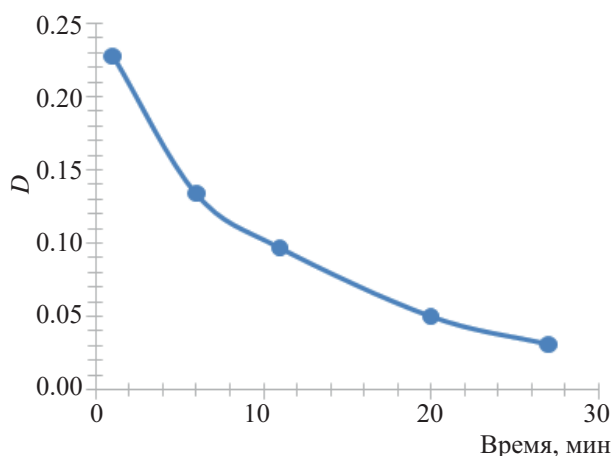


Рис. 1. Кинетическая кривая восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА. $[\text{HClO}_4] = 0.1$ моль/л, $[\text{LiClO}_4] = 0.9$ моль/л, $[\text{H}_4\text{Y}] = 20$ ммоль/л, $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{Pu(VI)}] = 3$ ммоль/л.

0.12 моль/л Pu(VI), раствор стал соломенно-жёлтым после смешивания. Через 1–2 мин раствор обесцветился, через ~5 мин стал сиреневатым, а через 3 ч – коричневатого-оранжевым. Через 2 дня ампулу вскрыли, осадок не образовался. Аликвоту 0.1 мл раствора ввели в кювету, содержащую 1 мл 1 моль/л HClO_4 . В спектре наблюдаются полосы поглощения только Pu(IV), причём максимум характеристической полосы Pu(IV) сдвинут до 494 нм, что свидетельствует об образовании прочных комплексов.

Полагая, что в выбранных условиях (температура, концентрации ионов водорода) наиболее быстрой реакцией является взаимодействие комплексона с Pu(VI) и сопутствующие процессы с возможным участием кислорода воздуха и ионов плутония в более низких степенях окисления протекают несколько медленнее, изучили кинетику реакции $\text{Pu(VI)} + \text{H}_n\text{Y}^{(4-n)-}$ в растворах 0.05–0.5 моль/л HClO_4 . На рис. 1 приведена кинетическая кривая в координатах D –время при $T = 30^\circ\text{C}$ для раствора 0.1 моль/л $\text{HClO}_4 + 0.86$ моль/л $\text{LiClO}_4 + 0.04$ моль/л NaClO_4 , содержащего 3 ммоль/л Pu(VI) и 20 ммоль/л ЭДТА. Кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах представляет собой прямую вплоть до протекания реакции на 75%.

Спрямление кинетических кривых в полулогарифмических координатах указывает на первый

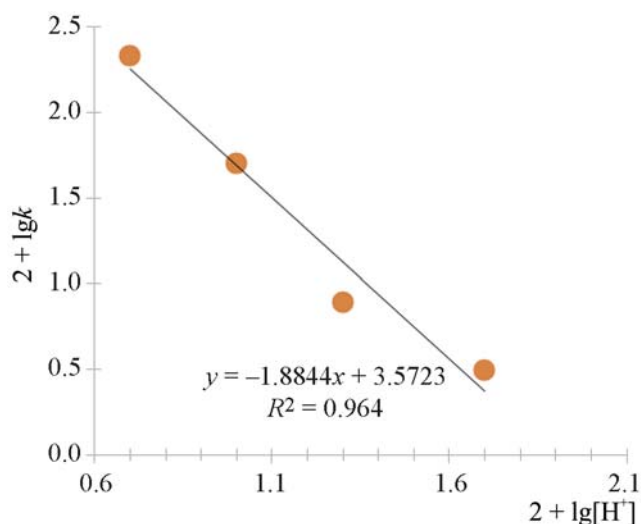


Рис. 2. Влияние концентрации ионов H^+ на константу скорости восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА в растворе с ионной силой 1 при 45°C .

порядок реакции по Pu(VI). Кинетическое уравнение имеет вид $-d[\text{Pu(VI)}]/dt = k'[\text{Pu(VI)}]$, где k' – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены $[\text{Pu(VI)}]$ на пропорциональную ей величину D данное уравнение переходит в выражение $2.3 \lg D = k't + \text{const}$. Константа скорости первого порядка увеличивается с ростом концентрации ЭДТА, как видно из таблицы.

Постоянство константы скорости $k = k'/[\text{Y}]$ в 0.1 моль/л HClO_4 свидетельствует о первом порядке реакции по восстановителю. В таблице приведены значения k в разных условиях. Из данных таблицы видно, что с ростом концентрации ионов H^+ скорость восстановления Pu(VI) замедляется. На рис. 2 приведена зависимость k от концентрации H^+ в логарифмических координатах. При 45°C экспериментальные точки лежат на прямой с угловым коэффициентом -1.9 .

Следовательно, восстановление идёт через образование активированного комплекса с отщеплением двух протонов. Так как для H_4Y $pK_1 = 2.0$ [4], в изученных хлорнокислых растворах комплекс существует в форме H_4Y и H_3Y^- . Активированный комплекс возникает в результате реакции $\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_4\text{Y} = \text{PuO}_2\text{H}_2\text{Y} + 2\text{H}^+$. Далее происходит внутримолекулярный перенос заряда, возникают Pu(V) и R.

Из температурной зависимости k в координатах $10^3/T - \lg k$ (рис. 3) была найдена энергия активации, равная 128 ± 10 кДж/моль. Влияние ион-

Влияние условий реакции Pu(VI) + H₄Y на константу скорости первого порядка k' и константу k бимолекулярной реакции

$T, ^\circ\text{C}$	[HClO ₄], моль/л	[LiClO ₄], моль/л	[ЭДТА], ммоль/л	$k' \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
45	0.50	0.80	20	0.20	0.10
	0.20	0.50	20	0.50	0.25
	0.10	0.90	10	1.20	1.20
	0.10	0.90	40	5.30	1.30
	0.10	0.90	20	3.20	1.60
	0.10	0.90	20	4.10	2.00
	0.05	0.95	20	12.70	6.80
40	0.10	0.90	20	1.80	0.90
35	0.10	0.90	20	0.90	0.45
30	0.10	0.90	20	0.29	0.15

ной силы незначительное. При 45°C в растворе 0.1 моль/л HClO₄ $k = 1.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, в растворе 0.1 моль/л HClO₄ + 0.9 моль/л LiClO₄ $k = 2.0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Это является подтверждением факта, что в образовании активированного комплекса принимает участие и H₄Y.

Таким образом, изучено восстановление Pu(VI) ионами ЭДТА в растворах 0.05–0.5 моль/л HClO₄ при температуре 23–45°C. При избытке Pu(VI) 1 моль ЭДТА восстанавливает около 3.5±0.5 моля Pu(VI) в атмосфере воздуха, причём основным продуктом реакции является Pu(V). При pH раствора 4.5 1 моль ЭДТА восстанавливает около 5±0.5 моля Pu(VI). В 0.1 моль/л HClO₄ в инертной атмосфере реакция восстановления Pu(VI) ионами ЭДТА практически не идёт, тогда как при pH 4.5 реакция проходит очень быстро, практически

менее чем за 1 мин на воздухе и в инертной атмосфере, и конечным продуктом восстановления является Pu(IV). Это можно объяснить тем, что кислород участвует в сложном механизме реакции. Так, можно предположить, что O₂ вступает в реакцию с первичными продуктами окисления ЭДТА плутонием(VI), давая продукты, которые могут взаимодействовать с Pu(VI) с более высокой скоростью по сравнению с исходной ЭДТА. С другой стороны, в этих условиях может существовать равновесие пары Pu(VI)/Pu(V) с кислородом, т.е. при накоплении в растворе Pu(V) кислород может его окислять. Нам представляется, что этим можно объяснить результаты, полученные в работе [4] и в настоящей работе, свидетельствующие о том, что исследуемая реакция восстановления в слабкокислых растворах не проходит до конца на воздухе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanova O.L., Danuschenkova M.A., Paley P.N. // Anal. Chim. Acta. 1960. Vol. 22. P. 66.
2. Кабанова О.Л. // ЖНХ. 1961. Т. 6, № 4. С. 786.
3. Cauchetier P., Guichard C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37, N 7–8. P. 1771.
4. AlMahamid I., Becraft K.A., Hakem N.L., Gatti R.C., Nitsche H. // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 74. P. 129.
5. Шулов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218–220.

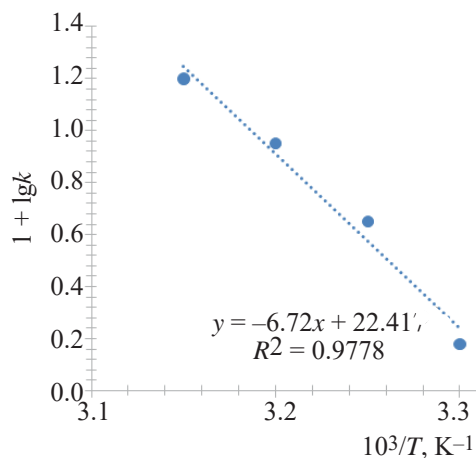


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости восстановления Pu(VI) от обратной температуры в растворах 0.1 моль/л HClO₄ + 0.9 моль/л LiClO₄.