

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(VI) ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТой В РАСТВОРЕ HClO<sub>4</sub>

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

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 10.01.2019, принята к публикации 24.01.2019

Спектроскопическим методом изучена стехиометрия реакции Np(VI) с гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой (ГМДТУК, H<sub>4</sub>hmdta) в растворе 0.05 моль/л HClO<sub>4</sub>. При избытке Np(VI) 1 моль комплексона восстанавливает около 4 моль Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–1.0 моль/л HClO<sub>4</sub> (ионную силу, равную 1.0, поддерживали с помощью LiClO<sub>4</sub>), содержащих 2–20 ммоль/л ГМДТУК, при 35–55°C нептуний(VI) с концентрацией 0.3–3.0 моль/л убывает по закону скорости первого порядка до момента, когда остается менее 20% Np(VI). Начальная скорость реакции имеет первый порядок по [ГМДТУК] и порядок –2 по [H<sup>+</sup>]. Активированный комплекс образуется с потерей 2 ионов H<sup>+</sup>. Энергия активации равна 102±7 кДж/моль.

**Ключевые слова:** нептуний(VI), гексаметилендиаминтетрауксусная кислота, восстановление, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0033831120020033

При систематическом исследовании устойчивости Np(VI) в растворах комплексонов внимание уделялось и влиянию числа атомов азота, и количеству карбоксилатных групп в молекуле комплексона, и строению углеродной цепочки между атомами азота. В данной работе изучено поведение аналога ЭДТА, т.е. комплексона, у которого углеродная цепочка из шести метиленовых групп заменила этиленовую группу в молекуле ЭДТА. Молекула гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ГМДТУК) по растворимости в воде и кислых средах, а также по величине констант диссоциации отличается от молекулы ЭДТА. Предсказать восстановительную способность ГМДТУК по сравнению с ЭДТА затруднительно. Решить эту задачу можно только опытным путём.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах применяли препарат <sup>237</sup>Np. Очистку нептуния и приготовление запасного раствора Np(VI) и его стандартизацию осуществляли по методике, приведенной в работе [1]. Гексаметилендиаминтетрауксусную кислоту квалификации ч. (содержание основного вещества не менее 99%) использовали без дополнительной

очистки. Навеску ГМДТУК смешивали с раствором LiOH в мольном отношении 1 : 2. Раствор Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub>hmdta количественно переносили в мерную колбу. Применяли HClO<sub>4</sub> х.ч. и LiClO<sub>4</sub> ч. Перхлорат лития перекристаллизовывали из бидистиллята и сушили на воздухе. Все растворы готовили на бидистилляте и стандартизовали по известным методикам.

При изучении стехиометрии реакции в кварцевую кювету (*l* = 1 см) с раствором Np(VI) в HClO<sub>4</sub> вносили аликвоту раствора Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub>hmdta и периодически регистрировали оптическое поглощение при 981 нм, где находится максимум главной полосы абсорбции Np(V), с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония) или СФ-46 ЛОМО (Россия). При кинетических исследованиях к раствору HClO<sub>4</sub> + H<sub>4</sub>hmdta в термостатированной кювете добавляли аликвоту раствора Np(VI) и следили за увеличением концентрации Np(V). Каждый опыт выполняли 2–3 раза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрию реакции Np(VI) + H<sub>4</sub>hmdta изучали в 0.01 моль/л HClO<sub>4</sub> при 23°C и в 0.05 моль/л

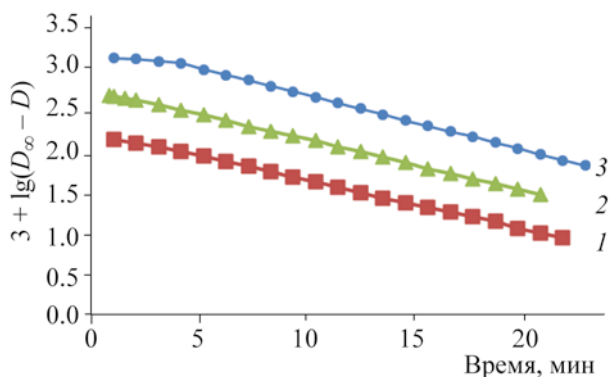
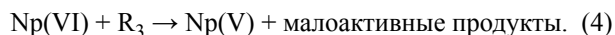
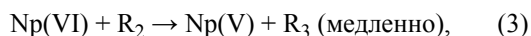
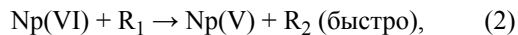
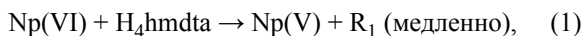


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления Np(VI) молекулами H<sub>4</sub>hmdta при 45°C. 0.25 моль/л HClO<sub>4</sub>, 0.75 моль/л LiClO<sub>4</sub>, 10 ммоль/л H<sub>4</sub>hmdta. [Np(V)], ммоль/л: (1) 0.3, (2) 1.0, (3) 3.0

HClO<sub>4</sub> при 45°C. Начальные концентрации Np(VI) и H<sub>4</sub>hmdta были 3 и 0.5 ммоль/л соответственно. Концентрацию Np(V) рассчитывали, используя молярный коэффициент погашения Np(V), равный 403 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При комнатной температуре за 70 ч образовалось 1.58 ммоль/л Np(V), при 45°C за 8.7 ч накопилось 1.9 ммоль/л Np(V), т.е. Δ[Np(V)]/Δ[H<sub>4</sub>hmdta] близко к 4. Ниже приводится пример одного из опытов.

Время, ч	0.014	0.033	0.211	4.17	8.67
[Np(V)], моль/л	0.54	0.82	1.44	1.70	1.90

По-видимому, реакция между Np(VI) и H<sub>4</sub>hmdta протекает с высокой скоростью, так как уже через 2 мин стехиометрический коэффициент достиг 1.6. Дальнейшее накопление Np(V) вызвано медленной реакцией Np(VI) с продуктами разложения ГМДТУК. Полученные данные позволяют сделать вывод, что в растворах, содержащих HClO<sub>4</sub> и H<sub>4</sub>hmdta, протекают реакции



Кинетику реакции Np(VI) + H<sub>4</sub>hmdta исследовали в растворах 0.1–1.0 моль/л HClO<sub>4</sub> при ионной силе I = 1.0 моль/л, которую поддерживали добавлением LiClO<sub>4</sub>. На рис. 1 приведены кинетические зависимости в координатах время–lg(D<sub>∞</sub> – D) для

Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции Np(VI) + H<sub>4</sub>hmdta. I = 1.0 моль/л, [H<sub>4</sub>hmdta] = 3–10 ммоль/л, [Np(VI)] = 1 ммоль/л

T, °C	[HClO <sub>4</sub> ], моль/л	k, л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>
45.0	0.10	1.520
	0.25	0.190
	0.50	0.050
	1.00	0.012
35.0	0.25	0.060
40.0	0.25	0.120
49.5	0.25	0.38
55.0	0.25	0.68

растворов 0.25 моль/л HClO<sub>4</sub> + 0.75 моль/л LiClO<sub>4</sub>, содержащих 10 ммоль/л H<sub>4</sub>hmdta и 0.3, 1.0 и 3.0 ммоль/л Np(VI), при 45°C.

[H <sub>4</sub> hmdta], ммоль/л	2	3	5	10	20
k' × 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	3.60	4.80	9.50	19	40
k, л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	0.18	0.16	0.19	0.19	0.20

Кинетические зависимости прямолинейны до момента, когда прореагировало половина или более Np(VI).

Прямолинейность начальных участков кинетических кривых в полулогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке реакции по Np(VI). Скорость реакции описывается уравнением:

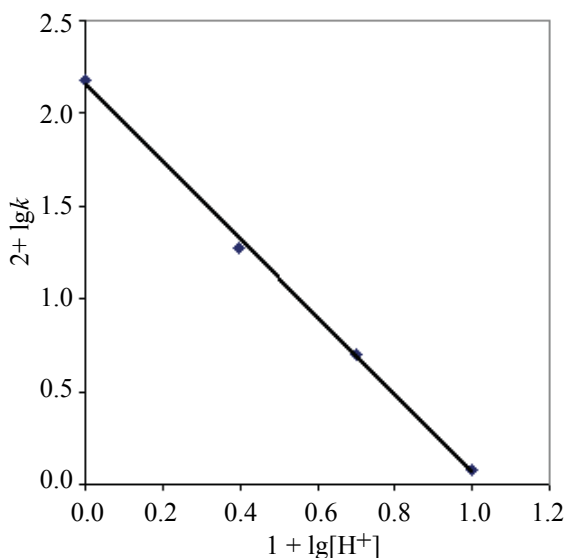
$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k'[\text{Np(VI)}] = k'([\text{Np(V)}]_{\infty} - [\text{Np(V)}]), \quad (5)$$

где k' – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены [Np(V)] на пропорциональную концентрации величину D уравнение (5) переходит в уравнение (6)

$$2.3 \lg(D_{\infty} - D) = -k't + \text{const}. \quad (6)$$

Константа скорости первого порядка увеличивается с ростом концентрации H<sub>4</sub>hmdta. Это видно на примере растворов 0.25 моль/л HClO<sub>4</sub> и 0.75 моль/л LiClO<sub>4</sub>, содержащих 1 ммоль/л Np(VI) и 2–20 ммоль/л H<sub>4</sub>hmdta, при 45°C.

Бимолекулярная константа скорости k = k'/[H<sub>4</sub>hmdta] в изученном диапазоне концентраций H<sub>4</sub>hmdta остается практически постоянной, что свидетельствует о первом порядке по восстанови-



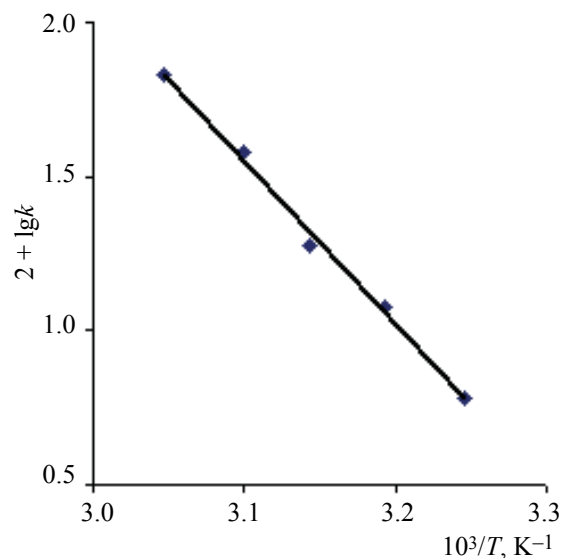
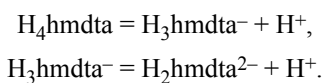
**Рис. 2.** Влияние концентрации ионов  $H^+$  на константу скорости восстановления Np(VI) молекулами  $H_4hmdta$  в растворе с ионной силой 1.0 при  $45^\circ C$ .

телю. В таблице даны значения  $k$ , полученные в разных условиях.

Из представленных в таблице величин следует, что с ростом концентрации хлорной кислоты скорость восстановления Np(VI) резко снижается. На рис. 2 приведена зависимость  $k$  от  $[H^+]$  в логарифмических координатах. При  $45^\circ C$  экспериментальные точки лежат на прямой с угловым коэффициентом  $-2.0$ , поэтому можно сделать вывод, что восстановление протекает через образование активированного комплекса с отщеплением двух протонов, но не исключено, что протоны отделяются в равновесных реакциях до возникновения активированного комплекса.

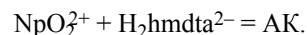
Изменение ионной силы влияет на скорость реакции Np(VI) +  $H_4hmdta$ . В растворе 0.1 моль/л  $HClO_4$   $k = 3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а в растворе 0.1 моль/л  $HClO_4 + 0.9 \text{ моль/л } LiClO_4$   $k = 1.52 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Уменьшение скорости реакции с ростом ионной силы характерно для взаимодействия противоположно заряженных частиц.

В растворах существуют равновесия



**Рис. 3.** Зависимость логарифма константы скорости восстановления Np(VI) от обратной температуры в растворах 0.25 моль/л  $HClO_4 + 0.75 \text{ моль/л } LiClO_4$ .

Активированный комплекс (АК) образуется по реакции



Далее в активированном комплексе происходит перенос заряда



Радикал  $R_1$  быстро реагирует с Np(VI), но не исключено, что радикал активирует молекулу или ион восстановителя.

На рис. 3 представлена температурная зависимость  $k$  в координатах Аррениуса. Найденная по этой зависимости энергия активации составляет  $102 \pm 7 \text{ кДж/моль}$ .

Сравнение кинетических закономерностей реакций Np(VI) с  $H_4edta$  и с  $H_4hmdta$  показывает, что в одинаковых условиях константы скорости существенно отличаются, также различны механизмы реакций с их участием.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, №3. С. 218–220.