

# ПОВЕДЕНИЕ Np(V) В РАСТВОРАХ НСООН, СОДЕРЖАЩИХ H<sub>2</sub>O И НСlO<sub>4</sub>

© 2021 г. В. П. Шилов\*, А. В. Гоголев, 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 03.07.2019, после доработки 03.10.2019, принята к публикации 16.10.2019

Методом спектрофотометрии изучена кинетика диспропорционирования Np(V) в растворах НСООН, содержащих H<sub>2</sub>O и НСlO<sub>4</sub>, при температуре 20–45°C. Скорость реакции на начальном участке описывается уравнением  $-d[Np(V)]/dt = k[Np(V)]_2$ . Константа скорости  $k$  резко увеличивается с ростом [НСlO<sub>4</sub>] (порядок  $n = 3.5$ ) и уменьшением содержания H<sub>2</sub>O (порядок  $n = -2.3$ ). Возникающий Np(VI) медленно восстанавливается до Np(V) муравьиной кислотой. Энергия активации реакции диспропорционирования 54 кДж/моль. Механизм включает отщепление молекулы H<sub>2</sub>O от иона H<sub>aq</sub><sup>+</sup> присоединение протона к NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Протонированные ионы Np(V) образуют димер, который является активированным комплексом. Перенос H в этом комплексе приводит к Np(IV) и Np(VI).

**Ключевые слова:** нептуний(V), муравьиная кислота, вода, хлорная кислота, диспропорционирование, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0033831121010020

Исследование поведения нептуния в различных степенях окисления в органических и смешанных растворителях представляет интерес в связи с использованием экстракции в технологии выделения актинидов из облученных материалов, с применением таких сред в аналитической практике и при синтезе некоторых соединений. Одной из ключевых реакций в химии нептуния является реакция диспропорционирования



В зависимости от условий она протекает вправо либо влево. Увеличение концентрации H<sup>+</sup> обеспечивает диспропорционирование. Анионы, образующие комплексы с Np<sup>4+</sup> и NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, сдвигают равновесие вправо. По аналогичной причине реакция идет в этом же направлении в слабокислых растворах. К тем же результатам приводит снижение содержания H<sub>2</sub>O. Например, в метанольных растворах в присутствии 1.5 моль/л НСl нептуний(V) устойчив, если концентрация H<sub>2</sub>O ниже 0.1 мас%. Добавление H<sub>2</sub>O до 1% вызывает диспропорци-

онирование. Реакция не идет при замене НСl на НСlO<sub>4</sub> [1].

В рамках систематических исследований реакций актинидов в растворах карбоновых кислот в настоящей работе изучено диспропорционирование Np(V) в растворах НСООН, содержащих H<sub>2</sub>O и НСlO<sub>4</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

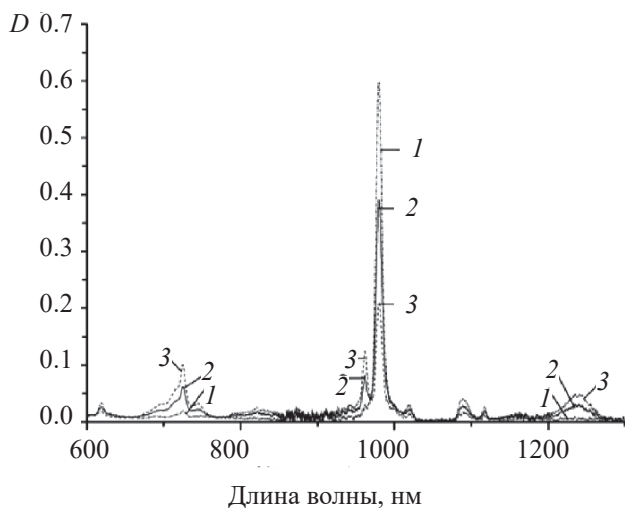
Опыты выполняли с <sup>237</sup>Np. Очистку, получение запасного раствора NpO<sub>2</sub>СlO<sub>4</sub> и его стандартизацию проводили по известной методике [2]. В работе использовали НСlO<sub>4</sub> квалификации х.ч., НСООН ч.д.а. (99.7% основного вещества). Для приготовления рабочих растворов применяли дважды дистиллированную воду. Концентрацию НСlO<sub>4</sub> в исходном растворе определяли титрованием. Содержание H<sub>2</sub>O и НСООН в рабочих растворах оценивали по расчету.

**Методика эксперимента.** В термостатированную кварцевую кювету ( $l = 1$  см) с фторопластовой пробкой вносили НСООН, H<sub>2</sub>O и НСlO<sub>4</sub>, через

**Таблица 1.** Зависимость  $\epsilon$  от состава раствора

[H <sub>2</sub> O], моль/л	[HClO <sub>4</sub> ], моль/л	$\epsilon_{981.4}$ , л/(моль·см)
3.5	1.0	481
5.5	1.0	462
9.5	1.0	430
15.4	1.0	376
15.4	1.99	365
15.4	2.98	357
15.4	4.97	338

10 мин добавляли аликвоту раствора Np(V) и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 340–1300 нм по отношению к кювете сравнения с раствором того же состава, но без Np(V), с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония). Кинетические исследования проводили по убыли Np(V) и накоплению Np(IV) при выбранных длинах волн, где расположены главные полосы поглощения Np(V) и Np(IV), с помощью спектрофотометра СФ-46 (ЛМОМО, Россия). После прекращения реакции регистрировали спектр поглощения на спектрофотометре Shimadzu PC 3100, чтобы оценить содержание Np(VI). Каждый опыт повторяли 1–2 раза.



**Рис. 1.** Изменение спектра раствора, содержащего 13.1 моль/л HCOOH, 15.44 моль/л H<sub>2</sub>O, 4.97 моль/л HClO<sub>4</sub> и 1.80 ммоль/л Np(V)<sub>0</sub>, во времени. Время после смешивания, мин: 1 – 0, 2 – 75, 3 – 337.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты показали, что изменение состава раствора в пределах, указанных в табл. 1, мало влияет на положение максимума полосы поглощения Np(V) при 980–982 нм, но несколько отражается на величине молярного коэффициента погашения  $\epsilon$  ( $T = 24\text{--}25^\circ\text{C}$ ) в растворах HCOOH (измеренного на спектрофотометре СФ-46).

Видно, что увеличение концентрации H<sub>2</sub>O снижает величину  $\epsilon$  из-за вытеснения водой молекул HCOOH из смешанной координационной сферы Np(V). Подобное явление наблюдали ранее [3]. В безводном метаноле  $\epsilon_{977} = (650 \pm 20)$  л/(моль·см), в водном растворе  $\epsilon = 390$  л/(моль·см). Рост концентрации HClO<sub>4</sub> также влияет на координационную сферу и снижает вероятность f–f-перехода.

В растворе, содержащем 18 моль/л HCOOH, 15.4 моль/л H<sub>2</sub>O и 1 моль/л HClO<sub>4</sub>, при 25°C наблюдается медленное исчезновение Np(V). Реакция останавливается, когда убыло около 13% Np(V). С ростом концентрации HClO<sub>4</sub> и одинаковом содержании H<sub>2</sub>O скорость исчезновения Np(V) увеличивается, повышается доля прореагировавшего Np(V). В растворе 5 моль/л HClO<sub>4</sub> в конце реакции остается около 4% Np(V). На рис. 1 приведены спектры поглощения раствора с начальной концентрацией [Np(V)]<sub>0</sub> = 1.80 ммоль/л в разные моменты времени.

Убыль Np(V) сопровождается появлением Np(IV) и Np(VI), т.е. имеет место реакция (1). Поэтому кинетическое уравнение должно выглядеть следующим образом:

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}]^2 \quad (2)$$

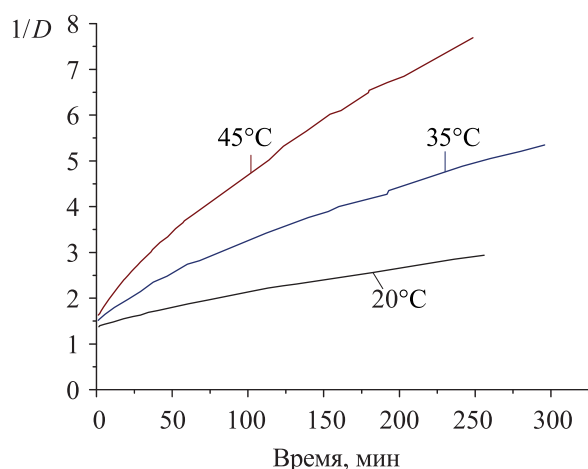
или в интегральной форме

$$1/[\text{Np(V)}] = kt + \text{const}, \quad (3)$$

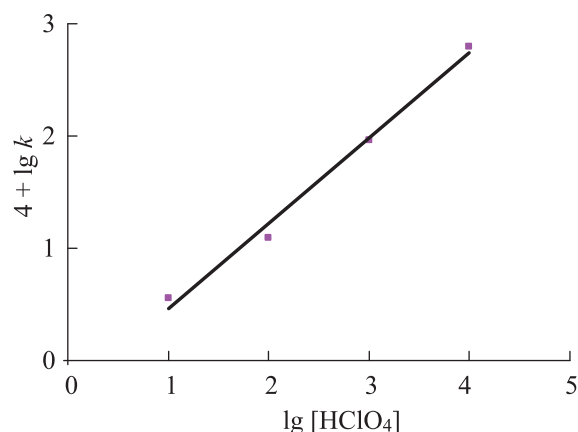
где  $k$  – константа скорости диспропорционирования. Кинетика реакции после замены [Np(V)] на пропорциональную величину  $D = \epsilon l[\text{Np(V)}]$  может быть представлена в координатах время– $1/D$ .

На рис. 2 приведены кинетические кривые исчезновения Np(V) в смешанном растворе HCOOH + H<sub>2</sub>O, содержащем 4.97 моль/л HClO<sub>4</sub>, при температуре 20, 35 и 45°C.

Начальные участки спрямляются, но примерно через 50 мин (20°C), а при 35 и 45°C раньше, на-

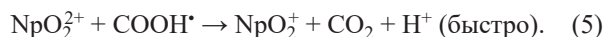
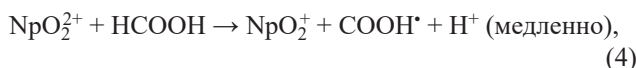


**Рис. 2.** Анаморфозы кинетических кривых исчезновения Np(V). Концентрация, моль/л: HCOOH 13.1, H<sub>2</sub>O 15.4, HClO<sub>4</sub> 4.97, Np(V)  $1.80 \times 10^{-3}$ . T, °C: 1 – 20, 2 – 35, 3 – 45.



**Рис. 3.** Влияние [HClO<sub>4</sub>] на константу скорости диспропорционирования в растворах HCOOH, содержащих 15.4 моль/л H<sub>2</sub>O. T = 25.5°C.

блюдается отклонение вниз, т.е. по мере протекания реакции диспропорционирования происходит ее замедление. Вызвано это восстановлением Np(VI)



Уменьшение содержания H<sub>2</sub>O при сохранении концентрации HClO<sub>4</sub> 1 моль/л ускоряет диспропорционирование и увеличивает долю исчезнувшего Np(V). Например, в растворе 23.6 моль/л HCOOH, 3.5 моль/л H<sub>2</sub>O и 1 моль/л HClO<sub>4</sub> через 96 ч остается около 21% Np(V) и никаких следов Np(VI).

Необходимо отметить, что максимум полосы поглощения Np(V) мало зависит от состава раствора. Максимумы полос поглощения Np(IV) и Np(VI) в растворе, содержащем 5 моль/л HClO<sub>4</sub>, расположены почти при длинах волн в чисто хлорноокислых средах. Снижение концентрации HClO<sub>4</sub> и уменьшение содержания H<sub>2</sub>O сдвигают полосы вправо.

Для нахождения константы скорости диспропорционирования  $k$  использовали начальные участки кинетических кривых убыли Np(V). В кювете с длиной оптического слоя  $l = 1$  см и при  $\lambda = 981.4$

$$k = \varepsilon \Delta(D^{-1})/\Delta t.$$

В некоторых случаях константу скорости находили по соотношению

$$k = V/[\text{Np(V)}]^2,$$

где  $V$  – скорость убыли Np(V)

$$V = \Delta D/(\varepsilon \Delta t).$$

В табл. 2 представлены значения  $k$ , полученные в разных условиях.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что константа скорости увеличивается с ростом концентрации HClO<sub>4</sub> и температуры или уменьшением содержания воды. В координатах  $\lg [\text{HClO}_4] - \lg k$  экспериментальные точки лежат вблизи прямой, имеющей наклон  $n = \Delta \lg k / \Delta [\text{HClO}_4] = 3.5$  (рис. 3).

Известно, что в растворах HClO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub> ( $l > 5$  моль/л) в интервале 72–92°C скорость убыли Np(V) пропорциональна  $[\text{H}^+]^2$  [4]. Более резкая зависимость  $k$  от [HClO<sub>4</sub>] связана с дополнительным влиянием увеличивающейся ионной силы, что характерно для взаимодействия двух одинаково заряженных частиц.

Влияние свободной воды (ион H<sub>аф</sub><sup>+</sup> как видно из дальнейшего, отщепляет одну молекулу воды, поэтому принимаем, что он связывает одну молекулу H<sub>2</sub>O) можно проследить по рис. 4.

В координатах  $\lg [\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}} - \lg k$  экспериментальные точки лежат вблизи прямой, наклон ее  $n = \Delta \lg k / \Delta [\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}} = -2.3$ . Найденная зависимость показывает, что реакция протекает с отщеплением 2 молекул H<sub>2</sub>O. Более резкая, чем  $n = -2$ , зависи-

**Таблица 2.** Влияние состава раствора и температуры на константу скорости диспропорционирования в растворах с  $[\text{Np(V)}]_0 = 1.80$  ммоль/л

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация, моль/л			$k \times 10^4,$ л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	НСООН	H <sub>2</sub> O	НСlO <sub>4</sub>	
20	13.1	15.4	4.97	504
25.5	17.9	15.5	1.0	3.7
	16.7	15.4	1.99	12.6
	15.5	15.5	2.98	96.2
	13.1	15.4	4.97	649
	20.7	9.5	1.0	19/0
	22.6	5.5	1.0	69
	23.6	3.5	1.0	339
	35	13.1	15.4	4.97
45	13.1	15.4	4.97	2618

мость  $\lg k$  от  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}}$  вызвана, вероятно, увеличением ионной силы раствора с уменьшением  $[\text{H}_2\text{O}]$ .

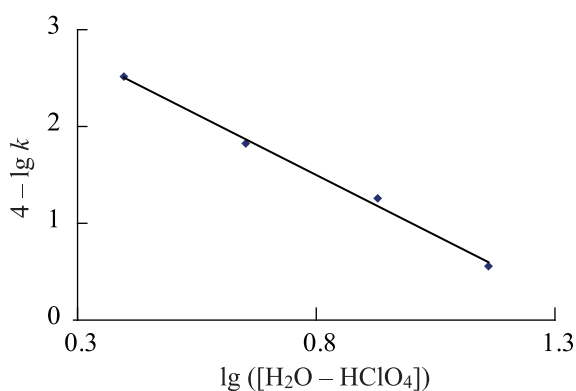
В некоторых работах, например, [5, 6], предполагается, что в хлорнокислых растворах  $\text{H}^+$  существует в виде иона  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . В координатах  $\lg([\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{HClO}_4]) - \lg k$  наклон прямой  $n = -1.87$ . При использовании разных моделей для структуры иона  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  и, следовательно, для концентрации свободной (несвязанной) воды результат близкий, т.е. скорость-определяющая стадия реакции протекает с отщеплением 2 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Необходимо отметить, что при исследовании зависимости  $k$  от  $[\text{HClO}_4]$  концентрация свободной  $\text{H}_2\text{O}$  убывала от 14.4 до 10.4 моль/л. С учетом умень-

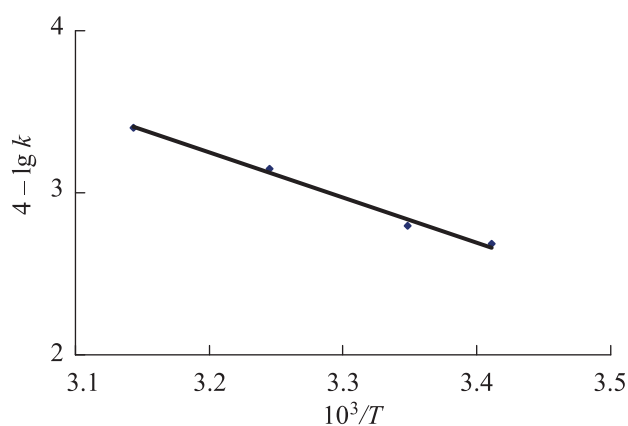
шения  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}}$  величина  $k$  выросла в 3 раза. Поэтому на резкую зависимость  $k$  от  $[\text{HClO}_4]$  влияет рост ионной силы раствора и снижение концентрации свободной воды.

Из температурной зависимости  $k$  в координатах Аррениуса (рис. 5) была оценена энергия активации реакции диспропорционирования  $\text{Np(V)}$  в растворах НСООН, содержащих 15.4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  и 4.97 моль/л  $\text{HClO}_4$ . Ее значение составляет  $54 \pm 3$  кДж/моль, что несколько меньше энергии активации в хлорнокислых растворах.

Механизм процесса включает присоединение протона к иону  $\text{NpO}_2^+$  с одновременным отщеплением  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е. существует равновесие



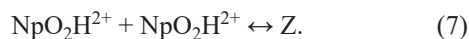
**Рис. 4.** Влияние свободной воды  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}} = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{HClO}_4]$  в растворах, содержащих 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ , при  $25.5^\circ\text{C}$  на константу скорости диспропорционирования  $\text{Np(V)}$ .



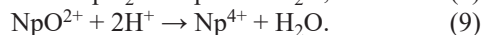
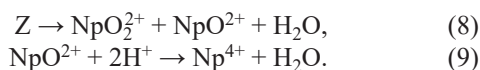
**Рис. 5.** Зависимость  $\lg k$  реакции диспропорционирования  $\text{Np(V)}$  в растворе НСООН, содержащем 15.4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  и 4.97 моль/л  $\text{HClO}_4$ , от обратной температуры.



Далее образуется катион-катионный комплекс (Z)



В результате термического активирования происходит перенос атома Н в комплексе Z



В координационной сфере каждого иона имеются молекулы H<sub>2</sub>O и НСООН.

Скорость реакции передается уравнением

$$\begin{aligned} -[\text{Np(V)}]/dt &= k_8[\text{Z}] = k_8K_7[\text{NpO}_2\text{H}^{2+}]^2 \\ &= k_8K_7(K_6[\text{NpO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}])^2. \end{aligned}$$

Обратная квадратичная зависимость скорости реакции от концентрации H<sub>2</sub>O близка к эмпирически найденной зависимости.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны д. х. н. Г.В. Сидоренко за участие в обсуждении результатов работы и полезные советы.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланишвили Н.А., Мефодьева М.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С 817–822.
2. Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 348–351.
3. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. //Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87– 91.
4. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 4. С. 860–864.
5. Kazansky V.B. // Top. Catal. 2000. Vol. 11/12. P. 55–60.
6. Jones D.J., Rosiere J. // J. Mol. Struct. 1989. Vol. 195. P. 283–291.