

ФОТОЛИЗ ИОНОВ НЕПТУНИЯ В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 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*

Получена 17.10.2019, после доработки 25.12.2019, принята к публикации 30.12.2019

Исследованы фотохимические реакции Np(VI) и Np(V) в растворах 0.5–17.3 моль/л CH_3COOH (НАс). Обнаружено, что при облучении УФ светом происходит восстановление Np(VI) до Np(V) . Начальная скорость восстановления Np(VI) максимальна в растворе 0.5–1 моль/л НАс и снижается с ростом концентрации НАс, что связано с образованием высших ацетатных комплексов Np(VI) . После частичного восстановления Np(VI) в результате облучения его концентрация продолжает убывать в темновой реакции с продуктами окисления НАс. Восстановление Np(V) протекает с индукционным периодом, после которого реакция ускоряется. Это вызвано появлением и накоплением Np(IV) , который образует катион-катионный комплекс с Np(V) . Комплекс поглощает свет, что приводит к реакции Np(V) с НАс. Np(IV) в уксуснокислых растворах окисляется кислородом до Np(V) .

Ключевые слова: фотолиз, нептуний(VI) и (V), уксусная кислота

DOI: 10.31857/S0033831121020039

Исследования в области фотохимии актинидов представляются целесообразными в связи с разработкой методов стабилизации актинидов в заданных степенях окисления. Подходящей средой для изучения фотолитических реакций является уксусная кислота и ее водные растворы. Уксусная кислота (НАс) весьма устойчива к действию окислителей. Достаточно упомянуть, что Am(VI) (стандартный потенциал пары Am(VI)/(V) равен 1.60 В [1]) остается неизменным в концентрированных растворах CH_3COOH несколько часов [2]. Однако облучение УФ и видимым светом уксуснокислых растворов U(VI) приводит к образованию U(IV) [3].

Известно [4], что в растворах 0.01–1.0 моль/л HClO_4 под действием УФ света Np(VI) восстанавливается и Np(V) окисляется, причем эффективность первой реакции растет, а второй – снижается с уменьшением концентрации кислоты. Предполагалось, что при переходе к растворам CH_3COOH под действием УФ света Np(VI) и Np(V) будут восстанавливаться. Оставалось неясным влияние концентрации CH_3COOH на процессы восстановления. Изучению этого влияния и механизма процесса посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали препарат нептуния-237. Очистку препарата, получение Np(VI) и Np(V) , стандартизацию запасных растворов выполняли по методикам, изложенным в сообщении [4]. Применяли ледяную уксусную и хлорную кислоты квалификации х.ч. и дважды дистиллированную воду.

Опыты проводили следующим образом. В кварцевую кювету ($l = 1$ см) с приклеенной крышечкой и фторопластовой пробкой помещали раствор Np(VI) или Np(V) в смеси CH_3COOH и H_2O (иногда с добавлением HClO_4) и регистрировали спектр поглощения по отношению к кювете сравнения с точно такой же концентрацией CH_3COOH , но без нептуния, в диапазоне длин волн 360–1300 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония) или в диапазоне 240–1050 нм на спектрофотометре СФ-46 ЛОМО (Россия). Затем кювету ставили в латунный кюветодержатель, охлаждаемый водой. На стенку кюветы направляли пучок света от источника УФ и видимого света ВИО-1 с двумя лампами сверхвысокого давления СВД-120а

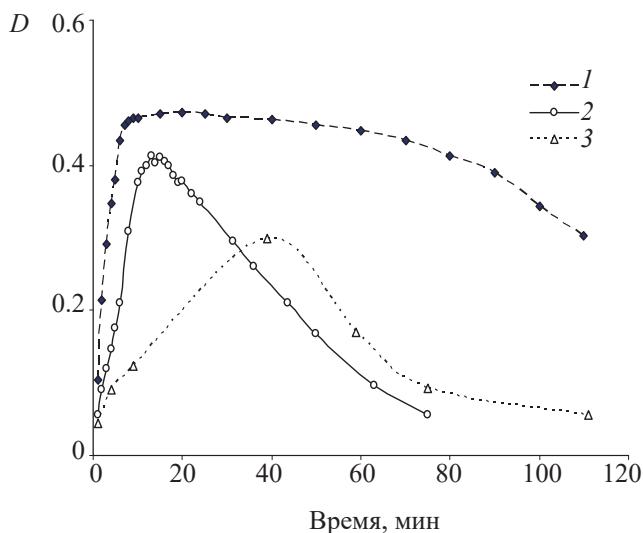


Рис. 1. Зависимость накопления и убыли Np(V) от времени в растворах CH_3COOH , содержащих 1.15 ммоль/л Np(VI). $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, моль/л: 1 – 0.5, 2 – 10, 3 – 17.3.

и полуцилиндрической фокусирующей линзой или от лампы ДРШ-250 3 М. Периодически излучение прерывали, измеряли оптическое поглощение при длине волны 981.4 нм, отвечающего максимуму полосы поглощения Np(V), а также при длинах волн 968–978 и 733 нм, при которых поглощает Np(IV). Иногда регистрировали весь спектр поглощения от 360 до 1300 нм, захватывая слабое поглощение Np(VI) при 1225 нм. Часть опытов выполняли, затрачивая на спектрофотометрические измерения 3–5 мин. В других опытах измерения продолжали 2–20 ч, т.е. следили за протеканием темновых реакций после облучения. Каждый опыт повторяли, часто 2–3 раза.

Таблица 1. Влияние концентрации HAc на $\epsilon_{981.4}$ и начальную скорость накопления Np(V)

$[\text{HAc}]$, моль/л	$\epsilon_{981.4}$, л/(моль·см)	$V_1 \times 10^6$, моль/(л·с)
0	400	
0.5	398	4.0
1.0	392	4.0
2.0	388	3.28
5.0	370	2.27
10.0	347	1.31
15.5	305	0.92
17.3	301	0.85

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Np(VI) с концентрацией 1.15 ммоль/л в растворах 0.5–17.3 моль/л CH_3COOH под действием лампы ДРШ-250 3 М за 30 мин переходил в Np(IV). Облучение в течение 2 ч не меняет степень окисления нептуния. Для изучения механизма восстановления нептуния фотолиз проводили с помощью ламп СВД-120 а, менее интенсивно излучающих свет. В этом случае Np(VI) с концентрацией 1.15 ммоль/л в растворах 0.5–17 моль/л CH_3COOH восстанавливается до Np(V) за 8–20 мин. На рис. 1 показана зависимость накопления Np(V) от времени в растворах разного состава. Видно, что кинетическая зависимость после небольшого начального участка отклоняется от прямой. Связано это с тем, что образующийся Np(V) поглощает УФ свет в меньшей степени, чем Np(VI). Было обнаружено, что если облучение прекратить при неполном фотовосстановлении Np(VI), то продолжается медленное восстановление Np(VI) продуктами окисления CH_3COOH .

Скорость фотовосстановления Np(VI) или накопления Np(V) оценивали по наклону начального участка кинетической кривой. При этом использовали молярные коэффициенты погашения ϵ^V , найденные в отдельных опытах, в которых в раствор CH_3COOH вносили аликвоту запасного раствора Np(V). В случае раствора 17.3 моль/л CH_3COOH оценивали ϵ после полного перехода Np(VI) в Np(V) (сначала восстановление до Np(IV) и затем окисление до Np(V) кислородом). Зависимость величины ϵ от $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, а также начальные скорости накопления Np(V), V_1 , приведены в табл. 1. Необходимо отметить, что во всем изученном диапазоне концентраций CH_3COOH максимум главной полосы поглощения Np(V) оставался на одной и той же длине волны: для прибора СФ-46 – при 981.4, для Shimadzu – при 980.8 нм.

Начальная скорость V_1 максимальна в растворах 0.5–1.0 моль/л CH_3COOH . Дальнейший рост концентрации CH_3COOH уменьшает V_1 . В растворе 0.5 моль/л CH_3COOH концентрации H^+ и Ac^- составляют $(Kc)^{0.5}$, где K – константа диссоциации HAc, равная 1.8×10^{-5} [5], c – концентрация HAc. Отсюда $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, т.е. pH 2.5. Нептуний(VI) в этих условиях существует частично в виде гидролизованного иона NpO_2OH^+ и

комплексного ацетатного иона NpO_2Ac^+ . Константа гидролиза в растворе 1 моль/л NaClO_4 $K_{\text{гидр}} = 10^{-5.15}$ [6] или в растворе с низкой ионной силой $K_{\text{гидр}} = 10^{-5.45}$ [7]. Расчет показывает, что при pH 2.5 доля NpO_2OH^+ менее 0.5%. Для моноацетатного комплекса Np(VI) $\lg b_1 = 208$ [8] (b – константа устойчивости). Поэтому $[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2^{2+}] + [\text{NpO}_2\text{Ac}^+] = [\text{NpO}_2^{2+}](1 + b_1[\text{Ac}^-]) = 1.6[\text{NpO}_2^{2+}]$. Доля NpO_2^{2+} равна 62.5 %. В более концентрированных растворах CH_3COOH возможно существование комплексных ионов NpO_2Ac_2 и $\text{NpO}_2\text{Ac}_3^-$. Для ди- и триацетатных комплексов Np(VI) $\lg b_2 = 1.7 \times 10^4$ и $\lg b_3 = 6.00$ [8]. Уменьшение начальной скорости фотовосстановления вызвано тем, что образующиеся комплексы NpO_2Ac_2 и $\text{NpO}_2\text{Ac}_3^-$ более устойчивы к восстановлению. Подобное явление, а именно снижение скорости восстановления Ce(IV) с ростом концентрации восстановителя $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, наблюдали в растворах 0.1 моль/л HNO_3 . Связано это с последовательным образованием оксалатных комплексов $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(2n-4)-}$ [9].

Сравним начальные скорости фотовосстановления в растворе 0.5 моль/л CH_3COOH и в растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащем 0.05 ммоль/л Np(VI) ($l = 2$ см). В последнем случае $V = 6.3 \times 10^{-8}$ моль/(л·с). Если принять, что в разбавленном растворе скорость фотовосстановления Np(VI) пропорциональна его концентрации, то при концентрации Np(VI) 1.15 ммоль/л и $l = 1$ см скорость должна составлять 0.72×10^{-6} моль/(л·с), т.е. около 20% наблюдаемой скорости восстановления Np(VI) в уксуснокислом растворе.

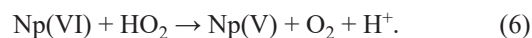
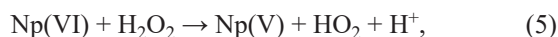
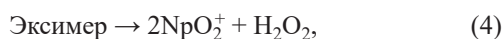
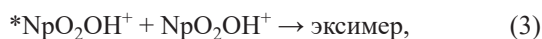
В результате поглощения света в уксуснокислом растворе протекают реакции



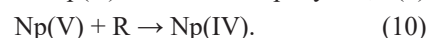
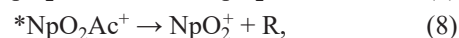
Согласно работе [4], возбужденный Np(VI) отщепляет протон



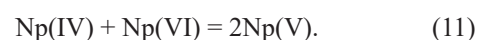
Далее возбужденный ион образует с невозбужденным ионом димер – так называемый эксимер



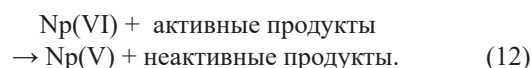
Некоторая часть Np(VI) восстанавливается через возбуждение ацетатного комплекса



Кроме того протекает реакция



Активные продукты медленно восстанавливают Np(VI)



Вероятно, радикал R реагирует с растворенным кислородом



Для изучения кинетики реакции (11) в уксуснокислый раствор Np(IV) , полученный фотолизом нептуния(VI), вносили аликвоту раствора Np(VI) и следили за накоплением Np(V) . Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = \frac{1}{2} d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(IV)}][\text{Np(VI)}],$$

где k – бимолекулярная константа скорости. По соотношению

$$V = \Delta D / (\Delta t e),$$

где Δt – промежуток времени (с), e – молярный коэффициент погашения, находили V , оценивали $[\text{Np(IV)}]$ и $[\text{Np(VI)}]$ и затем k . В растворе 0.5 и 10 моль/л CH_3COOH k составляет 70 и 80 л·моль⁻¹·с⁻¹. В растворе 17 моль/л CH_3COOH реакция весьма медленна. В случае примерно равных концентраций Np(VI) и Np(IV) на уровне 0.5 ммоль/л время протекания реакции на 50% близко к 30 мин. Отсюда $k = 1$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Облучение растворов Np(VI) в 0.5–2 моль/л CH_3COOH приводит к его полному превращению в Np(V) , т.е. идут реакции (1)–(11). При длительном

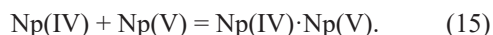
Таблица 2. Зависимость индукционного периода и скорости фотовосстановления Np(V) от [CH₃COOH]

[HAc], моль/л	Np(V) после восстановления Np(VI)		Np(V), внесенный в раствор	
	τ, мин	$V_2 \times 10^8$, моль/(л·с)	τ, мин	$V_2 \times 10^8$, моль/(л·с)
0.5	45	20	45	20.4
1.0	25	37	30	30.2
2.0	20	57.4	20	41.6
5.0	0	57.4	20	45
10.0	0	37	10	37
15.5	0	55.5	30	35.2
17.3	0	32.4	20	42.6

облучении растворов Np(V) появляется Np(IV). В растворах 5–10 моль/л CH₃COOH после исчезновения Np(VI) почти сразу происходит восстановление Np(V) до Np(IV)). В растворах 15.5–17.3 CH₃COOH образование Np(IV) начинается при неполном исчезновении Np(VI), так как реакция (11) медленная.

В результате облучения светом растворов, содержащих внесенный Np(V), образуется Np(IV). Во многих случаях наблюдается индукционный период τ, после которого скорость увеличивается, т.е. развивается автокаталитическая реакция. Влияние концентрации CH₃COOH на индукционный период и максимальную скорость восстановления Np(V), V_2 , можно проследить по данным, представленным в табл. 2.

Индукционный период, наиболее вероятно, связан с тем, что Np(V) слабо поглощает свет в УФ области в отличие от Np(VI) и Np(IV). Восстановление Np(V) вызвано возникновением в уксуснокислом растворе катион-катионного комплекса Np(IV)·Np(V). При облучении идут реакции (1)–(10) и



Известно образование комплексов Np(V) с UO₂²⁺, Fe³⁺, Th⁴⁺ в водно-органических растворах [10]. Выход комплекса Np(V)·Np(IV) в разбавленном уксуснокислом растворе невелик, и мы не смогли найти доказательств его появления. Однако это удалось сделать в 17 моль/л CH₃COOH.

На рис. 2 показан спектр раствора 17.3 моль/л CH₃COOH, содержащего Np(VI) и примесь Np(V) (раствор № 1, кривая 1), спектр Np(IV), полученного фотолизом такого же раствора при облучении лампой ДРШ-250 3 М (раствор № 2, кривая 2), и спектр смеси равных количеств раствора Np(VI) с примесью Np(V) и раствора Np(IV) (раствор № 3, кривая 3). Видно, что на кривой 1 имеются полосы Np(VI) при 1225 нм, Np(V) при 980 нм и небольшой пик на плече полосы поглощения Np(V) около 995 нм. Его можно отнести к поглощению катион-катионного комплекса Np(V)·Np(VI). На кривой 2 эти полосы исчезли, наблюдаются широкие полосы с максимумами около 733 и 978 нм. А на кривой 3 кроме полос, отвечающих поглощению Np(IV), Np(V), Np(VI), появилась полоса с максимумом 999 нм. Сдвиг вполне соответствует сдвигу поглощения катион-катионных комплексов Np(V),

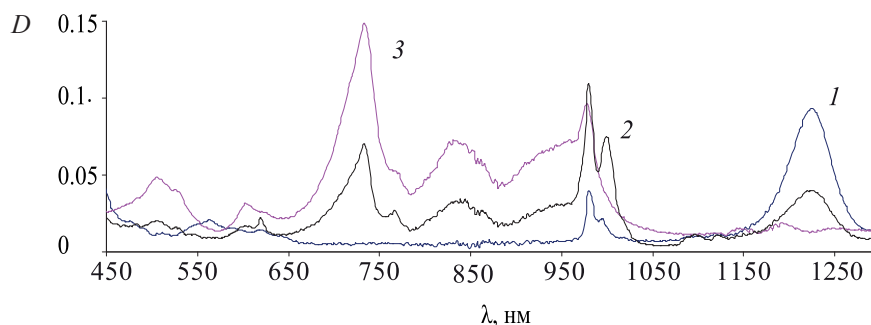


Рис. 2. Спектры поглощения ионов нептуния (1 ммоль/л) в растворе 17 моль/л CH₃COOH. 1 – исходный Np(VI), 2 – Np(IV), полученный облучением исходного раствора Np(VI), 3 – смесь равных объемов растворов 1 и 2.

обнаруженный в работе [10]. По мере уменьшения концентрации Np(IV) снижается интенсивность полосы при 999 нм и растет интенсивность полосы поглощения Np(V) с максимумом при 980 нм.

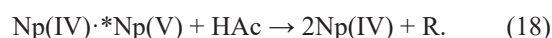
В катион-катионном комплексе $\text{Np(V)} \cdot \text{Np(IV)}$ нептуний(IV) поглощает квант света



и передает его нептунию(V)



Далее протекают реакции (18) и (10)



Np(IV) во всех уксуснокислых растворах медленно окисляется кислородом воздуха и, возможно, накопившимся H_2O_2 до Np(V) . Удаление растворенного кислорода продувкой аргона снижает скорость окисления.

В растворах CH_3COOH , содержащих до 1 моль/л HClO_4 , фотовосстановление Np(V) протекает также с индукционным периодом.

В заключение нужно отметить, что фотовосстановление Np(VI) протекает эффективно в растворах CH_3COOH , замедляясь с ростом концентрации CH_3COOH , что связано с образованием ди- и триацетатных комплексов Np(VI) . На фотовосстановление Np(V) каталитическое влияние оказывает Np(IV) , который образует катион-катионный ком-

плекс с Np(V) . Выход комплексов увеличивается с ростом концентрации CH_3COOH .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Konings R.J.M., Morss L.R., Fuger J.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds. *L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz.* Springer, 2006. Vol. 4. P. 2113–2224.
2. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 125–131.
3. *Рабинович Е., Белфорд Р.* Спектроскопия и фотохимия соединений уранила / Пер. с англ. под ред. Л.В. Липиса. М.: Атомиздат, 1966. 343 с.
4. *Rabinowitch E., Belford R.L.* A Pergamon Press Book. The Macmillan Company. New York. 1964.
5. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 6. С. 513–516.
6. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3, С. 85.
7. *Cassol A., Magon L., Tomat G., Portanova R.* // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. N 3. P. 515–519.
8. *Schmidt K.H., Gordon S., Thomson M.C. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21. N 3. P. 321–328.
9. *Portanova R., Tomat G., Magon L., Cassol A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 22. N 7. P. 2343–2348.
10. *Перминов П.С., Фёдоров С.Г., Матюха В.А. и др.* // ЖНХ. 1968. Т. 13, № 2. С. 473–478.
11. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87–91.