УДК 546.798.21: 544.473-039.63

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(V) ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫМ УРАНОМ В РАСТВОРАХ HNO<sub>3</sub>, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРАЗИН И ИОНЫ ТЕХНЕЦИЯ

# © 2021 г. В. И. Марченко, О. А. Савилова, К. Н. Двоеглазов\*

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а \*e-mail: KNDvoeglazov@bochvar.ru

Получена 11.02.2020, после доработки 12.09.2020, принята к публикации 16.09.2020

Изучено валентное поведение нептуния при взаимодействии Np(V) с U(IV) в растворах HNO<sub>3</sub>, содержащих гидразин и ионы Tc(VII). Установлено, что Np(V) восстанавливается до Np(IV) в два последовательных этапа, протекающих с разными скоростями, после чего образовавшийся Np(IV) окисляется до пятивалентного состояния. Одновременно с восстановлением Np(V) происходит полное окисление U(IV). Установлены кинетические уравнения, описывающие скорость восстановления Np(V) и окисления U(IV), и рассмотрены возможные схемы протекания этих реакций.

Ключевые слова: нептуний, уран, технеций, ионы, валентность, восстановление, окисление, кинетика, растворы, азотная кислота, гидразин.

DOI: 10.31857/S0033831121030059

Одна из проблем водной технологии переработки ОЯТ связана с присутствием в растворах технеция, который существенно влияет на выбор режимов ряда технологических операций, в частности, разделения U, Pu и Np в первом экстракционным цикле с использованием U(IV), стабилизированного гидразином [1, 2]. Такая роль Тс обусловлена его каталитическим действием на реакции окисления U(IV), Pu(III) и гидразина азотной кислотой (нитрат-ионами), кинетика которых в растворах HNO<sub>3</sub> изучена в работах [3-6]. Гораздо меньше данных имеется о влиянии Тс на валентное поведение Np, которые фактически ограничиваются исследованием окисления Np(V) азотной кислотой [7] и восстановления Np(V) технецием(IV) [8], а также нашими предварительными данными по восстановлению Np(V) гидразином и U(IV) [9]. В настоящей работе валентные превращения Np в системе Np(V)-U(IV)-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Tc(VII) в растворах HNO<sub>3</sub> исследованы более полно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика кинетических опытов состояла в следующем. В термостатируемую кювету спектрофотометра Lambda-40 (Perkin Elmer) вводили последовательно растворы Np(VI) и гидразина и выдерживали содержимое при заданной температуре для перехода Np(VI) в Np(V), полноту которого контролировали спектрофотометрически<sup>1</sup>. Затем вносили аликвоты запасных растворов Tc(VII) и U(IV). После перемешивания раствора в кювете через определенные интервалы времени записывали спектры поглощения рабочего раствора в области от 400 до 1100 нм. Концентрацию образующегося Np(IV) при дальнейшем восстановлении Np(V) и остаточную концентрацию U(IV) рассчитывали из величин оптической плотности с использованием предварительно определенных коэффициентов экстинкции ионов  $Np^{4+}$  и  $U^{4+}$  при 723 и 648 нм соответственно.

 $<sup>^1</sup>$  В условиях наших опытов время завершения реакции  $2NpO_2^{2-+}$   $2N_2H_5^+ \rightarrow 2NpO_2^+ + 2NH_4^+ + N_2 + 2H^+$  не превышало 15 мин.



**Рис. 1.** Кинетические кривые Np(IV) и U(IV) при [HNO<sub>3</sub>] = 1,  $[N_2H_4] = 0.05$ ,  $[Tc(VII)] = 3 \times 10^{-3} [U(IV)] = 2.5 \times 10^{-2}$  моль/л и температуре 30 (*1*, *1*'), 35 (*2*, *2*') и 40°С (*3*, *3*'). *1*–3 – [U(IV)], *1*–3' – [Np(IV)].



**Рис. 2.** Кинетические кривые Np(IV) и U(IV) при [HNO<sub>3</sub>] = 2, [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 0.05, [Tc(VII)] = 1 × 10<sup>-3</sup>, 35°С и [U(IV)], моль/л:  $l, l' - 2.5 \times 10^{-2}; 2, 2' - 1.5 \times 10^{-2}; \Pi, 3' - 5 \times 10^{-3}. l - 3 - [U(IV)], l' - 3' - [Np(IV)].$ 

Запасной раствор Np(VI) готовили растворением навески NpO<sub>2</sub> в 7 моль/л HNO<sub>3</sub> при нагревании с последующим восстановлением Np(VI) до Np(IV) гидразином и очисткой Np от примесей на анионобменной смоле ВП-1АП. Раствор Np после десорбции 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub> упаривали до влажных солей и растворяли в 6–7 моль/л HNO<sub>3</sub>. Полноту перехода нептуния в Np(VI) контролировали спектрофотометрически. Запасной раствор U(IV) получали электрохимическим восстановлением U(VI), предварительно очищенным от примесей пероксидным осаждением, на Pt-катоде в азотнокислом растворе в присутствии гидразина. Запасной раствор Tc(VII) готовили растворением навески  $KTcO_4$  (массовая доля  $KTcO_4$  98%, без дополнительной очистки) в воде. В работе использовали нитрат гидразина марки ч и техническую азотную кислоту, перегнанную при атмосферном давлении.

Концентрацию Np в запасном растворе определяли γ-спектрометрическим методом, а концентрацию Tc – плазменно-абсорбционным методом. Содержание U(IV) в запасном растворе устанавливали тиМАРЧЕНКО и др.

| [U(IV)], | [HNO <sub>3</sub> ], | $[Tc] \times 10^3$ , | $k_1' \times 10^4$ | $k'_{2} \times 10^{5}$ | $k_0 \times 10^4$ | $k_1 \times 10^3$ , <sup>a</sup> | $k_2 \times 10^3$ , <sup>a</sup>             | $k_0$ , <sup>a</sup> |
|----------|----------------------|----------------------|--------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|--|----------------------|
| моль/л   | моль/л               | моль/л               | моль/(л•мин)       |                        | л/(моль•мин)      | л/(моль•мин)                     | л <sup>0.7</sup> /(моль <sup>0.7</sup> ·мин) |                      |
| 0.005    | 2.0                  | 1.0                  | 6.45               | (4.0) <sup>6</sup>     | (1.0)             | 5.1                              | (20)   | (0.06)               |
| 0.010    | 2.0                  | 1.0                  | 6.0                | 1.6                    | 1.6               | 5.3                              | 8.0  | 0.13                 |
| 0.015    | 2.0                  | 1.0                  | 6.9                | 1.5                    | 1.9               | 5.4                              | 7.5  | 0.11                 |
| 0.025    | 2.0                  | 1.0                  | 7.1                | 1.5                    | 1.8               | 5.5                              | 7.5  | 0.11                 |
| 0.025    | 1.0                  | 1.0                  | 2.2                | 0.64                   | 1.25              | 5.5                              | 6.4  | 0.12                 |
| 0.025    | 1.0                  | 2.0                  | 3.0                | 1.5                    | 2.2               | 5.0                              | 7.5  | 0.11                 |
| 0.025    | 1.0                  | 3.0                  | 4.0                | 2.3                    | 3.2               | 5.2                              | 7.7  | 0.10                 |
| 0.025    | 1.0                  | 5.0                  | 5.9                | (9.6)                  | 5.6               | 5.7                              | (19.2)                                       | 0.11                 |
| 0.025    | 0.5                  | 3.0                  | 3.3                | 1.32                   | 2.6               | (14.0)                           | 8.8  | 0.14                 |
| 0.025    | 0.75                 | 3.0                  | 3.4                | 1.8                    | 2.9               | 5.6                              | 7.7  | 0.12                 |
| 0.025    | 1.5                  | 3.0                  | 6.6                | 3.2                    | 4.5               | 4.3                              | 7.1  | 0.11                 |
| 0.025    | 2.0                  | 3.0                  | 12.3               | 5.2                    | 6.3               | 5.0                              | 8.7  | 0.13                 |

**Таблица 1.** Константы скорости восстановления Np(V) ( $k_1$  и  $k_2$ ) и окисления U(IV) ( $k_0$ ) при [Np(V)]<sub>0</sub> = 6.0 × 10<sup>-3</sup> моль/л, [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 0.05 моль/л и 35°C

<sup>a</sup>  $k_1 = k'_1[N_2H_4]^{0.3}/([Tc]^{0.6}[HNO_3]^{1.7}); k_2 = k'_2[Tc][HNO_3]; k_0 = k'_0/([Tc][HNO_3]^{0.7}).$ 

<sup>6</sup> Значения констант скорости в скобках не учитывались при расчете их средних значений.

трованием ванадатом аммония. Этот метод применяли и для определения общей концентрации урана после предварительного восстановления U(VI) до U(IV) солью Мора. Концентрацию гидразина в рабочих растворах определяли колориметрическим методом с реагентом *n*-диметиламинобензальдегидом, а содержание H<sup>+</sup>-ионов устанавливали потенциометрическим титрованием раствором щелочи.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление Np(V). Исследование проводили в интервале начальных концентраций  $[U(IV)] = 5 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2}$ ,  $[Np(V)] = 3 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ ,  $[N_2H_4] = 0.02 - 0.1$ ,  $[Tc(VII)] = 1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$  и [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 - 2.0 моль/л при температуре от 30 до 45°С. На рис. 1 и 2 приведены типичные кинетические кривые Np(IV), на которых можно выделить 3 участка: первый этап (с константой скорости  $k_1$ ), на котором происходит переход основной части Np(V) в Np(IV); второй этап (с константой скорости  $k_2$ ), завершающийся полным восстановлением Np(V); третий этап (с константой скорости  $k_3$ ), в ходе которого образовавшийся на предыдущих этапах Np(IV) окисляется до Np(V).

Одновременно с процессом восстановления Np(V) происходит окисление U(IV) с константой скорости  $k_0$ .

Скорость восстановления Np(V) на первом и втором этапах описывается кинетическим уравнением нулевого порядка

$$-d[Np(V)]/dt = k'_i, \tag{1}$$

где *i* = 1 или 2 соответственно. Аналогичное уравнение справедливо и для окисления основной части U(IV):

$$-d[U(IV)]/dt = k'_0.$$
 (2)

Значения кажущихся констант скорости нулевого порядка  $k'_1$ ,  $k'_2$  и  $k'_0$  при различных условиях приведены в табл. 1; там же представлены константы скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_0$ , рассчитанные с использованием полных кинетических уравнений (3), (16) и (26).

Значения констант скорости при разных температурах (табл. 2) использовали для расчета энергий активации, найденных равными  $E_1 = 72.0, E_2 = 66.5$  и  $E_0 = 81.5$  кДж/моль соответственно.

Первый этап восстановления Np(V). Восстановление Np(V) на этом этапе в большинстве случаев протекает с небольшим (менее  $\sim$ 5–7 мин) индукционным периодом (он отсутствует только в опытах при самых высоких значениях концентрации HNO<sub>3</sub>, Np и Tc и температуры), после завершения которого скорость восстановления описывается уравнением нулевого порядка относительно Np(V) (приводимые

**Таблица 2.** Значения констант скорости восстановления Np(V) и окисления U(IV) при различной температуре ([HNO<sub>3</sub>] = 1, [Tc] =  $3 \times 10^{-3}$ , [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 0.05 моль/л)

| Константа                         | 30°C | 35°C | 40°C | 45°C |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| $k'_1 \times 10^4$ , моль/(л·мин) | 2.9  | 4.0  | 6.55 | 11.1 |
| $k'_2 \times 10^5$ , моль/(л·мин) | 1.2  | 2.3  | 3.6  | 4.1  |
| $k'_0 \times 10^4$ , моль/(л·мин) | 2.0  | 3.35 | 5.6  | 9.2  |

в табл. 1 значения констант скорости k'<sub>1</sub> рассчитаны из наклонов прямолинейных участков кинетических кривых). В конце этапа начинается выделение газов из раствора, что связано с началом окисления гидразина азотной кислотой (нитрат-ионами), катализируемого ионами технеция.

Скорость восстановления Np(V) на первом этапе не зависит от начальной концентрации  $[U(IV)]_0$ , увеличивается с ростом концентрации Tc (табл. 1) и уменьшается с ростом концентрации гидразина, как следует из следующих данных (при  $[HNO_3] =$ 1 моль/л,  $[Tc] = 3 \times 10^{-3}$  моль/л, 35°С:

| [N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ], моль/л | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |
|--|------|------|------|-----|
| $k_1' \times 10^4$ , моль/(л · мин)      | 5.8  | 4.65 | 4.0  | 3.7 |

Зависимость скорости от кислотности носит сложный характер – при [HNO<sub>3</sub>]  $\geq$  1 моль/л она увеличивается с ростом [HNO<sub>3</sub>], а при [HNO<sub>3</sub>] < 1 моль/л порядок по кислоте уменьшается практически до нуля. В интервале [HNO<sub>3</sub>] = 1–2 моль/л скорость восстановления Np(V) описывается уравнением

$$d[Np(IV)]/dt = k_1[Tc]^{0.6}[HNO_3]^{1.7}/[N_2H_4]^{0.3}.$$
 (3)

Константа скорости  $k_1$  равна (5.23 ± 0.37) ×  $10^{-3}$  л/(моль·мин) при 35°С и увеличивается пропорционально начальной концентрации Np.

Интерпретация полученных результатов представляет определенную сложность, что обусловлено протеканием в исследуемой системе большого числа окислительно-восстановительных реакций с участием ионов U, Np и Tc, а также гидразина, кинетические закономерности большинства которых либо не установлены, либо изучены недостаточно полно. Один из основных вопросов заключается в идентификации природы восстановителя Np(V). Очевидно, им не может быть U(IV) вследствие малой скорости реакции

$$2NpO_{2}^{+} + U^{4+} + 2H_{2}O \rightarrow 2Np^{4+} + UO_{2}^{2+} + 4H^{+}$$
(4)

РАДИОХИМИЯ том 63 № 3 2021

в условиях наших опытов (расчет по данным работы [10] приводит к величине ее полупериода ~3 ч при [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л, [U(IV)] = 2.5 × 10<sup>-2</sup> моль/л и 35°С). Это же вывод относится и к гидразину, который восстанавливает Np(V) еще медленнее, чем U(IV). Наиболее вероятно, восстановителями Np(V) являются ионы Tc, а именно Tc(V) или Tc(IV), поскольку Tc(VI) неустойчив и диспропорционирует с высокой скоростью в кислых средах. Установленная нами зависимость скорости восстановления Np(V) от концентрации гидразина позволяет заключить, что активной формой является Tc(V). Образование Tc(V) в качестве устойчивой промежуточной формы Тс в виде комплексного соединения Tc(V) с гидразином (или с продуктами его разложения) постулировано в работе [6] и позднее подтверждено другими авторами [11]. Представив уравнение образования этого комплекса в виде

$$TcO_3^- + N_2H_5^+ \rightleftharpoons [TcO_3N_2H_5], \qquad (5)$$

запишем общую концентрацию Tc(V) в виде

$$[Tc(V)] = [TcO_3^-] + [TcO_3N_2H_5].$$
(6)

Предполагая, что непосредственным восстановителем Np(V) на первом этапе является ион  $TcO_3^-$ , из уравнений (5) и (6) получим выражение для его концентрации

$$[TcO_3^-] = [Tc(V)]/(1 + K[N_2H_5^+]),$$
(7)

где K – константа равновесия реакции (5). Из уравнения (7) следует, что порядок реакции относительно гидразина должен находиться между 0 (при  $K[N_2H_5^+] << 1$ ) и –1 (при  $K[N_2H_5^+] >> 1$ ), что соответствует экспериментальным данным. Тогда схему восстановления Np(V) можно представить уравнениями

$$2\text{TcO}_{4}^{-} + 3\text{U}^{4+} \rightarrow 2\text{TcO}^{2+} + 3\text{UO}_{2}^{2+}, \tag{8}$$

$$2\text{TcO}^{2+} + \text{TcO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{TcO}_3^- + 6\text{H}^+,$$
 (9)

$$2NpO_2^+ + TcO_3^- + 6H^+ \rightarrow 2Np^{4+} + TcO_4^- + 3H_2O$$
, (10)

которые описывают суммарную реакцию (4) восстановления Np(V) четырехвалентным ураном.

Дополнительную информацию, касающуюся механизма первого этапа, дают результаты опытов по восстановлению Np(V) гидразином в растворах с Тс в отсутствие U(IV) и сравнение их с результатами, полученными в растворах с U(IV). Как видно из рис. 3, восстановление Np(V) гидразином (кривая *1*) протекает с индукционным периодом и завершает-

| [U(IV)], | [HNO <sub>3</sub> ], | $[Tc] \times 10^3$ , | $k'_1 \times 10^4$ , |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| моль/л   | моль/л               | моль/л               | моль/(л · мин)       |
| 0.025    | 2.0                  | 1.0                  | 7.1                  |
| 0        | 2.0                  | 1.0                  | 7.3                  |
| 0.025    | 1.0                  | 3.0                  | 4.0                  |
| 0        | 1.0                  | 3.0                  | 3.9                  |

**Таблица 3.** Константы скорости  $k'_1$  в растворах с U(IV) и без U(IV) при  $[N_2H_4] = 0.05$  моль/л и 35°C

ся за один этап, после чего начинается окисление образовавшегося Np(IV), которое также происходит по механизму автокатализа. В растворах того же макросостава, но содержащих U(IV) (кривая 2), явно выраженный индукционный период отсутствует, а восстановление Np(V) протекает в 2 последовательных этапа, при этом наклоны линейных участков на обеих кинетических кривых, а, следовательно, и скорости реакции на первом этапе примерно одинаковы в обоих растворах (табл. 3).

Обращаясь теперь к рис. 2, отметим, что при независимости скорости восстановления Np(V) от  $[U(IV)]_0$  полнота его перехода в Np(IV) на первом этапе увеличивается, а продолжительность второго этапа (с константой скорости  $k_2$ ), напротив, уменьшается по мере снижения  $[U(IV)]_0$ , при этом общий вид кинетических кривых приближается к тому, который характерен для восстановления Np(V) гидразином (рис. 3, кривая *1*). При минимальной используемой концентрации  $[U(IV)]_0 = 5 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 2, кривая *3*) форма зависимости [Np(IV)]–вре-



Рис. 3. Кинетические кривые восстановления Np(V) гидразином (*1*) и ураном(IV) (*2*) в растворах с Tc при [HNO<sub>3</sub>] = 2, [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] = 0.05, [Tc(VII)] =  $1 \times 10^{-3}$ , [U(IV)] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л и 35°С.

мя практически совпадает с той, которая (после индукционного периода) наблюдается при восстановлении Np(V) гидразином (рис. 3, кривая I). При этой концентрации U(IV) почти полный переход  $Np(V) \ge Np(IV)$  завершается на первом этапе, а второй этап фактически вырождается в индукционный период, предшествующий окислению Np(IV), как и в опыте с гидразином. Описанные наблюдения позволяют предположить, что в восстановлении Np(V) на первом этапе помимо U(IV) участвует также и гидразин, вклад которого в наблюдаемую скорость возрастает по мере уменьшения [U(IV)]<sub>0</sub>. Примерное равенство констант скорости k<sub>1</sub> восстановления Np(V) обоими восстановителями (табл. 3) указывает на то, что медленной стадией механизма является одна и та же реакция, и тогда схему восстановления Np(V) на первом этапе в общем виде можно представить уравнениями

 $Tc(VII) + Red \rightarrow Tc(IV) + продукты,$  (11)

$$2Tc(IV) + Tc(VII) \rightleftharpoons 3Tc(V)$$
 (медленно), (12)

$$2Np(V) + Tc(V) \rightarrow 2Np(IV) + Tc(VII),$$
(13)

где Red = U(IV) или гидразин. В растворах с U(IV) Tc(IV) образуется в быстрой стадии (11), а в отсутствие U(IV) – в ходе индукционного периода по механизму, описанному в работе [5].

Второй этап восстановления Np(V). На этом этапе продолжается восстановление Np(V), которое протекает медленнее, чем на первом этапе, и сопровождается интенсивным газовыделением вследствие каталитического разложения гидразина, схему которого в самом общем виде можно представить реакциями

$$TcO_4^- + N_2H_5^+ \rightarrow TcO^{2+} + продукты,$$
 (14)

$$TcO^{2+} + HNO_3 + H_2O \rightarrow TcO_4^- + NO + 3H^+$$
(15)

(в действительности оно протекает по гораздо более сложному механизму с участием и других валентных форм технеция [5, 6, 11]). Скорость восстановления Np(V) на втором этапе не зависит от концентрации U(IV) и гидразина и описывается уравнением

$$d[Np(IV)]/dt = k_2[Tc][HNO_3],$$
(16)

где  $k_2 = (7.69 \pm 0.66) \times 10^{-3}$  л/(моль·мин) при 35°С. Иная, чем на первом этапе, форма кинетического уравнения свидетельствует об изменении механиз-

ма восстановления Np(V) при переходе от первого ко второму этапу, что можно объяснить появлением в растворе азотистой кислоты по реакции

$$2NO + HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons 3HNO_2.$$
 (17)

Тогда кинетическому уравнению (16) отвечает механизм с участием в медленной стадии ионов нитриния NO<sup>+</sup> (их существование доказано экспериментально методами спектроскопии [12]), образующихся в быстрой обратимой реакции

$$HNO_2 + H^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_2O, \qquad (18)$$

за которой следуют стадии

$$TcO^{2+} + NO^{+} + 2H_2O \rightarrow TcO_3^{-} + NO + 4H^{+},$$
 (19)

$$2NpO_2^+ + TcO_3^- + 6H^+ \rightarrow 2Np^{4+} + TcO_4^- + 3H_2O$$
, (20)

из них медленной является стадия (19).

Нетрудно видеть, что предложенный механизм согласуется с установленными на опыте первыми порядками реакции по Tc и HNO<sub>3</sub>.

Второй этап завершается полным переходом Np(V) в Np(IV), прекращением выделения газов и началом окисления образовавшегося Np(IV). Продолжительность второго этапа возрастает при увеличении начальной концентрации U(IV) и при уменьшении концентрации Tc,  $HNO_3$  и температуры, а его окончание совпадает по времени с полным окислением U(IV).

Окисление Np(IV). Заключительный, третий, этап валентных превращений нептуния, в ходе которого Np(IV) полностью или частично окисляется до Np(V), начинается сразу после исчезновения из раствора урана(IV) и протекает с индукционным периодом, указывающим на его автокаталитический характер. Мы не смогли получить полного количественного описания скорости этого этапа из-за изменения порядков относительно Np, Tc и HNO<sub>3</sub> от 0 до 1 при варьировании начальных условий. В частности, для Np(IV) оно происходит при уменьшении концентрации Tc (<2 × 10<sup>-3</sup> моль/л) и HNO<sub>3</sub> (≤0.75 моль/л), а также при увеличении концентрации гидразина (≥0.1 моль/л) и температуры (≥40°С). Очевидно, что для количественного описания наблюдаемых закономерностей требуется проведение дополнительного исследования. Здесь же мы ограничимся приведением величины константы скорости нулевого порядка  $k_3 = (3.5 \pm 0.4) \times$ 10<sup>-4</sup> моль/(л·мин), рассчитанной ИЗ серии опытов при различной  $[U(IV)]_0$  (от  $5 \times 10^{-3}$  до  $2.5 \times 10^{-2}$  моль/л) при  $[HNO_3] = 2$ ,  $[Np(V)]_0 = 6 \times 10^{-3}$ ,  $[Tc] = 1 \times 10^{-3}$  моль/л и 35°С. Отметим также, что скорость окисления Np(IV) увеличивается с ростом концентрации нептуния в интервале от  $3.0 \times 10^{-3}$  до  $1.2 \times 10^{-2}$  моль/л с порядком относительно нептуния, равным ~0.8.

Отсутствие кинетического уравнения для третьего этапа не позволяет сделать обоснованного заключения о механизме окисления Np(IV). В то же время в отдельной серии опытов нами установлено, что Np(IV), достаточно устойчивый в растворах HNO<sub>3</sub>, в присутствии ионов Tc(VII) окисляется до Np(V), очевидно, нитрат-ионами (окисления не наблюдается в среде хлорной кислоты) со скоростью, приблизительно описываемой в интервале [HNO<sub>3</sub>] = 0.5-1.0 моль/л уравнением

$$-d[Np(IV)]/dt = k[Np(IV)][Tc]/[HNO_3]^2,$$
 (21)

где  $k \approx 0.34$  моль/(л·мин) при 50°С. Возможно, именно эта реакция лежит в основе окисления Np(IV) на третьем этапе, и тогда его схему можно представить уравнениями

$$3Np^{4+} + TcO_{4}^{-} + 3H_{2}O \rightarrow 3NpO_{2}^{+} + TcO^{2+} + 6H^{+}, (22)$$
$$TcO^{2+} + HNO_{3} + H_{2}O \rightarrow TcO_{4}^{-} + NO + 3H^{+}. (23)$$

В этой схеме обе реакции медленные, причем скорость первой из них пропорциональна концентрации Np(IV), а второй – не зависит от [Np(IV)]; таким образом, наблюдаемый порядок относительно Np должен находиться между 0 и +1, что соответствует экспериментальным результатам.

Окисление U(IV). Как отмечалось выше, параллельно с восстановлением Np(V) происходит окисление U(IV), которое протекает в две стадии, первая из которых характеризуется быстрым и относительно небольшим снижением концентрации U(IV), а вторая — медленным окислением основной части U(IV) по уравнению нулевого порядка. По мнению авторов работы [3], на первой стадии Tc(VII) восстанавливается до Tc(IV) ураном(IV), и в растворе устанавливаются равновесные стационарные концентрации Tc(VII) и Tc(IV), определяемые соотношением скоростей относительно быстрой реакции

$$2\text{TcO}_4^- + 3\text{U}^{4+} \rightarrow 2\text{TcO}^{2+} + 3\text{UO}_2^{2+}$$
 (24)

и более медленной реакции

РАДИОХИМИЯ том 63 № 3 2021

$$\Gamma cO^{2+} + HNO_3 + H_2O \rightarrow TcO_4^- + NO + 3H^+.$$
 (25)

На второй стадии окисление U(IV) протекает со скоростью, которая не зависит от концентрации U(IV) и гидразина и описывается в наших условиях уравнением:

$$-d[U(IV)]/dt = k_0[Tc][HNO_3]^{0.7},$$
 (26)

где  $k_0 = (0.117 \pm 0.011) \, \pi^{0.7}/(\text{моль}^{0.7} \cdot \text{мин})$  при 35°С. Дробный порядок относительно HNO<sub>3</sub> позволяет предположить, что окисление основной части U(IV) происходит по двум параллельным путям. Первый из этих путей (с порядком относительно HNO<sub>3</sub>, равным 1) можно представить уравнениями (11), (18), (19), (17) и уравнением

$$TcO_3^- + 2NO^+ + H_2O \rightarrow TcO_4^- + 2NO + 2H^+$$
, (27)

с медленной стадией (19). Второй путь (с нулевым порядком по HNO<sub>3</sub>) включает медленную стадию репропорционирования Tc(V) [уравнение (12)] и быструю реакцию:

$$2\text{TcO}_3^- + \text{U}^{4+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{TcO}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}.$$
 (28)

В заключение этого раздела отметим, что реакция окисления U(IV), катализируемая ионами Tc, изучалась многими авторами [1, 3, 13, 14], и во всех случаях, включая настоящее исследование, получены существенно различающиеся по форме кинетические уравнения: установленные в этих работах порядки реакции по Тс варьируют от 0.7 до 2, а по HNO<sub>3</sub> – от 1 до ~2.5 (порядок относительно U(IV) в большинстве исследований определен равным нулю). Указанные расхождения, на наш взгляд, обусловлены характерной для реакций ионов технеция чувствительностью к деталям проведения экспериментов, в частности, к используемым в работе величинам концентраций технеция и азотной кислоты, от выбора которых в значительной мере зависят определяемые кинетические параметры реакции.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы звявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Колтунов В.С., Марченко В.И., Никифоров А.С., Смелов В.С., Шмидт В.С., Гомонова Т.В., Полунин А.К., Кондратьев Б.А. // Атом. энергия, 1986. Т. 60, №1. С. 35–41.
- 2. *Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, №4. С. 289–302.
- 3. *Колтунов В.С., Гомонова Т.В.* // Радиохимия. 1991, Т. 33, №5. С. 107–117.
- 4. Колтунов В.С., Зайцева Л.Л., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1980. Т. 22, №5. С. 671–678.
- Garraway J., Wilson P. // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 97, N 1. P. 191–203.
- 6. Спицын В.И., Крючков С.В., Кузина А.Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, №4. С. 497–502.
- 7. Рамазанов Л.М., Суслов Ю.П., Боровинский В.А. // Радиохимия. 1984. Т. 26, №4. С. 370–373.
- Zhou X., Ye G., Zhang H., Li L., Luo F., Meng Z. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102, N 1/2. P. 111–116
- Марченко В.И., Журавлева Г.И. Двоеглазов К.Н., Савилова О.А. // Хим. технология. 2008. Т. 9, №2. С. 61–67.
- Koltunov V.S., Marchenko V.I., Frolov K.M., Sinev M.Yu., Shepelkova M.P., Rodyushkin S.P., Zhuravleva G.I. // Int. Conf. «Actinides'89»: Abstracts. Tashkent (USSR), Sept. 24–29, 1989. Moscow: Nauka, 1989. P. 353.
- Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография / Под ред. И.Д. Трошкиной, М. Озавы, К.Э. Германа. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 272 с.
- Turney T., Wright G. // Chem. Rev. 1959. Vol. 59, N 3. P. 497–513.
- 13. Zelverte A. CEA-Rapp. 5443. France, 1988. 142 p.
- 14. Суслов Ю.П., Рамазанов Л.М., Боровинский В.А. // Радиохимия. 1986. Т. 28, №2. С. 177–185.