

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ Np(VI) ДИФОРМИЛГИДРАЗИНОМ В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 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; \*\* fedosseev@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 30.06.2021, после доработки 17.11.2021, принята к публикации 24.11.2021

Спектрофотометрическим методом изучена стехиометрия реакции Np(VI) с диформилгидразином  $N_2H_2(CHO)_2$ , ДФГ, в растворах 0.01 и 0.1 моль/л  $HClO_4$ . При избытке Np(VI) 1 моль ДФГ восстанавливает 4.4 моля Np(VI) до Np(V). В растворах 0.1–1.0 моль/л  $HClO_4$  (ионную силу  $I = 1.0$  поддерживали добавлением  $LiClO_4$ ), содержащих 5–50 ммоль/л ДФГ, при 20–45°C Np(VI) с концентрацией 0.6–2.1 ммоль/л восстанавливается по закону скорости первого порядка. Порядок скорости реакции составляет 1 по ДФГ и –1 по ионам  $H^+$ . Активированный комплекс образуется с потерей 1 иона  $H^+$ . Энергия активации равна  $67 \pm 3$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** нептуний(VI), хлорная кислота, диформилгидразин, стехиометрия, кинетика.

**DOI:** 10.31857/S0033831122040050, **EDN:** FRPICE

Переработку отработавшего ядерного топлива (смешанный нитрид урана и плутония) реактора на быстрых нейтронах предполагается осуществлять экстракционными методами. Аффинаж урана планируется проводить экстракционно-хроматографически, и для удаления примесей нептуния и технеция из раствора нитрата уранила намечается восстанавливать их диформилгидразином, ДФГ, до неэкстрагируемых соединений. Кинетика восстановления Np(VI) диформилгидразином в растворах азотной кислоты изучена в работе [1]. Было найдено, что порядок скорости реакции по Np(VI) равен 1, порядки по ДФГ и  $HNO_3$  составляют 1.3 и –1.55 соответственно. Эти величины были получены при переменной ионной силе, поэтому делать выводы о механизме реакции затруднительно.

В данной работе исследована стехиометрия и кинетика реакции нептуния(VI) с ДФГ в растворах хлорной кислоты при постоянной ионной силе и намечен механизм процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат  $^{237}Np$  очищали от примесей методом анионного обмена. Приготовление запасного рас-

створа Np(VI) и его стандартизацию выполняли по методикам, изложенным в работе [2]. Запасной раствор диформилгидразина в воде готовили по навеске препарата, поставленного Acros Organics.  $HClO_4$  и  $LiClO_4$  были квалификации х.ч.  $LiClO_4$  для дополнительной очистки перекристаллизовывали из воды и сушили на воздухе при 190°C. Для приготовления запасных и рабочих растворов использовали дважды дистиллированную воду. Концентрацию  $HClO_4$  определяли титрованием стандартным раствором NaOH. Раствор  $LiClO_4$  готовили по навеске безводного препарата.

Опыты проводили по следующей методике. Для определения стехиометрии реакции в кварцевую кювету ( $l = 1$  см) с приклеенной крышкой и пробкой из фторопласта помещали 3 мл раствора Np(VI) в 0.01 или 0.1 моль/л  $HClO_4$  и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 950–1000 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 100 (Япония) или СФ-46 ЛОМО (Россия). Затем вносили аликвоту раствора  $N_2H_2(CHO)_2$  и периодически измеряли оптическую плотность при длине волны 980.2 (Shimadzu) или 980.4 нм (СФ-46), отвечающую главной полосе поглощения Np(V). При изучении кинетики реакции кювету с раствором  $HClO_4$ ,

**Таблица 1.** Определение стехиометрии реакции нептуний(VI) + N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CHO)<sub>2</sub>

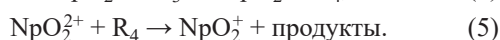
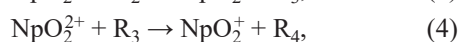
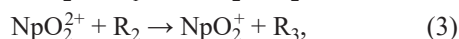
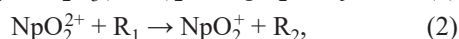
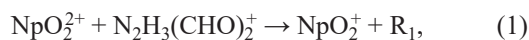
[HClO <sub>4</sub> ], моль/л	[Np(VI)], ммоль/л	[N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> ], ммоль/л	[Np(VI)]/[N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> ]	[Np(V)], ммоль/л	Δ[Np(VI)]/Δ[N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (CHO) <sub>2</sub> ]
0.01	3.5	0.446	7.86	1.976	4.44
0.01	3.5	0.445	7.86	1.864	4.19
0.01	3.5	0.428	8.18	1.999	4.67
0.1	4.0	0.468	8.55	2.050	4.38
0.1	4.0	0.468	8.55	1.989	4.25
Среднее					4.4 ± 0.2

LiClO<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CHO)<sub>2</sub> помещали в термостатированную ячейку в кюветном отделении спектрофотометра, выдерживали 7–10 мин, вносили аликвоту запасного раствора Np(VI) и следили за накоплением Np(V).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрия реакции была изучена при 25°C. В растворе 0.01 или 0.1 моль/л HClO<sub>4</sub>, содержащем 3.5–4 ммоль/л Np(VI), после добавления N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CHO)<sub>2</sub> до 0.4–0.5 ммоль/л сразу же началось накопление Np(V). По начальной скорости рассчитывали бимолекулярную константу скорости реакции и оценивали время завершения реакции на 99.9%. Оно должно составлять 0.3 и 3 ч. Для полной уверенности, что реакция закончилась, растворы выдерживали 5–6 ч. Концентрацию Np(V) рассчитывали с использованием молярного коэффициента погашения ε = 400 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Результаты показаны в табл. 1. В 5 опытах было получено отношение Δ[Np(VI)]/Δ[N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CHO)<sub>2</sub>] = 4.4 ± 0.2.

Гидразин в кислой среде существует в виде катиона. Можно предположить, что и ДФГ в растворе HClO<sub>4</sub> присоединяет протон. Поэтому между Np(VI) и ДФГ протекают следующие реакции:



Кроме того, на каком-то этапе радикалы гидролизуются и вступают во взаимодействие между собой.

Кинетику реакции Np(VI) + N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(CHO)<sub>2</sub><sup>+</sup> изучали в растворах 0.1–1.0 моль/л HClO<sub>4</sub> при ионной

силе I = 1.0, которую поддерживали добавлением LiClO<sub>4</sub>. Стехиометрия реакции позволяла проводить исследования при концентрациях ДФГ, лишь в 3–5 раз превышающих концентрацию Np(VI).

Кинетические кривые накопления Np(V) почти соответствуют кинетическим кривым реакций, протекающих по закону скорости первого порядка. В координатах время–lg(D<sub>∞</sub> – D) начальные участки кривых спрямляются, но через 5–7 мин наблюдается резкое отклонение этих линий в сторону оси абсцисс, т.е. реакция ускоряется. Отсюда следует, что молекула ДФГ, попадая в кислый раствор, активируется, по-видимому переходит из одной конформации в другую, при этом образуется более прочный комплекс с ионом NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Поэтому были выполнены опыты, в которых смесь HClO<sub>4</sub> и ДФГ выдерживали 1, 2 и 20 ч, а затем вносили аликвоту раствора Np(VI). Во всех случаях кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах оставалась прямой от начала до завершения реакции на 95%. Двухчасовая выдержка обеспечивала максимальную скорость реакции. Все последующие опыты выполняли с выдержкой 2 ч. При необходимости работать с растворами, содержащими менее 1 моль/л HClO<sub>4</sub>, выдерживали 2 ч смесь ДФГ и 1 моль/л HClO<sub>4</sub> и затем добавляли воду или раствор LiClO<sub>4</sub>. На рис. 1 приведены кинетические зависимости в полулогарифмических координатах для раствора 1 моль/л HClO<sub>4</sub>, содержащего 50 ммоль/л ДФГ и 0.65, 1.15 и 1.65 ммоль/л Np(VI), при 24.5°C.

Кинетические зависимости прямолинейны, что свидетельствует о первом порядке реакции по Np(VI). Кинетическое уравнение может быть представлено в виде

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k'[\text{Np(VI)}] = k'([\text{Np(V)}]_{\infty} - [\text{Np(V)}]), \quad (6)$$

где k' – константа скорости первого порядка. В интегральной форме после замены [Np(V)] на пропор-

**Таблица 2.** Влияние условий на бимолекулярную константу скорости реакции  $\text{Np(VI)} + \text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$ .  $I = 1.0$  моль/л,  $[\text{Np(VI)}] = 1$  ммоль/л,  $[\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2] = 5$  ммоль/л

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{HClO}_4], \text{ моль/л}$	$k, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
20.5	1.0	0.133
25	1.0	0.202
	0.5	0.427
	0.2	1.01
	0.1	2.05
30	1.0	0.313
35	1.0	0.490
40	1.0	0.733
45	1.0	1.098

циональную ей величину  $D$  уравнение (6) трансформируется в выражение

$$2.303\lg(D_\infty - D) = -k't + \text{const}, \quad (7)$$

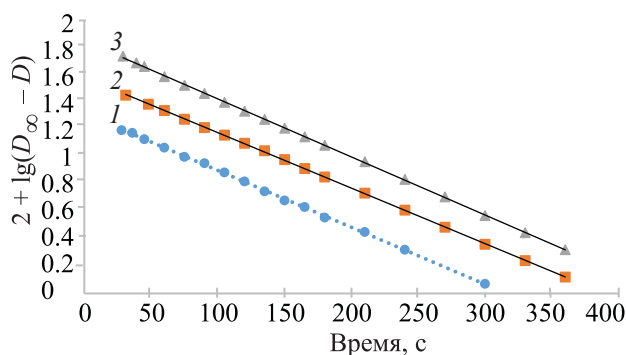
здесь  $D$  и  $D_\infty$  – текущая и конечная оптическая плотность раствора.

Константа скорости первого порядка увеличивается пропорционально концентрации ДФГ. Это видно на примере растворов 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащих 1 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  и 5–50 ммоль/л ДФГ, при  $25^\circ\text{C}$ .

[ДФГ], ммоль/л	5	10	20	50
$k' \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	0.995	2.20	4.26	9.85
$k, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	0.20	0.22	0.21	0.20

Поэтому кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

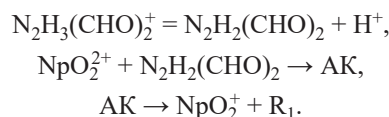
$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2]. \quad (8)$$



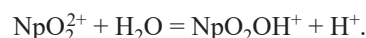
**Рис. 1.** Кинетические кривые восстановления  $\text{Np(VI)}$  диформилгидразином в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  + 50 ммоль/л ДФГ.  $T = 24.5^\circ\text{C}$ .  $[\text{Np(VI)}], \text{ ммоль/л}$ : 1 – 0.6, 2 – 1.15, 3 – 1.65.

Бимолекулярная константа скорости  $k$  в изученном диапазоне концентраций  $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2$  остается постоянной. Методом стационарных концентраций можно показать, что  $k = nk_1$ ,  $n$  – число реакций, включая медленную реакцию (1) и последующие быстрые реакции радикалов с  $\text{Np(VI)}$ ,  $k_1$  – константа скорости реакции (1). В табл. 2 представлены значения  $k$  в различных условиях.

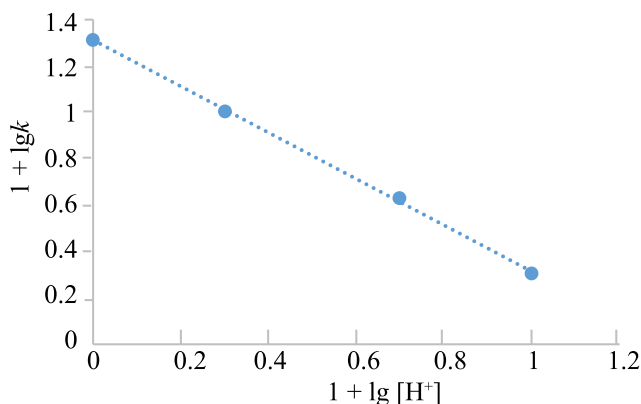
Из данных, представленных в таблице, видно, что восстановление  $\text{Np(VI)}$  замедляется с ростом концентрации  $\text{HClO}_4$ . На рис. 2 приведена зависимость  $k$  от  $[\text{H}^+]$  в логарифмических координатах. При  $25^\circ\text{C}$  экспериментальные точки лежат вблизи прямой с угловым коэффициентом  $-1.0$ . Отсюда следует, что восстановление  $\text{Np(VI)}$  протекает через образование активированного комплекса (АК) с отщеплением одного протона, вероятно в стадии, предшествующей возникновению активированного комплекса:



Механизм реакции с участием гидролизованного  $\text{Np(VI)}$ , как это постулировано для объяснения результатов реакции  $\text{Np(VI)} + \text{N}_2\text{H}_5^+$  в растворе  $\text{HClO}_4$  [3], маловероятен. Константа гидролиза



$K = [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/[\text{NpO}_2^{2+}]$ . В растворе 1 моль/л  $\text{NaClO}_4$  методом потенциометрии найдено  $\lg K = -5.19$  [4]. Эта величина согласуется со значением  $\lg K = -5.45$ , измеренным методом импульсного ра-



**Рис. 2.** Влияние концентрации ионов  $\text{H}^+$  на константу скорости восстановления  $\text{Np(VI)}$  диформилгидразином в растворе с ионной силой 1.0 при  $25^\circ\text{C}$ .

**Таблица 3.** Кинетические параметры реакций Np(VI) с производными гидразина в растворе азотной кислоты при  $I = 2$  моль/л и  $25^\circ\text{C}$ 

Реагент	$m$	$n$	$k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}; k_0, \text{ с}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$	Ссылка
Гидразин	1	-1.25	0.23	70.3	[7]
Метилгидразин	1	-1	0.88	58.6	[8]
1,2-Диметилгидразин	1	-1	0.72	43.2	[9]
1,1-Диметилгидразин, $I = 1.0$	1	-1	0.78	43.2	[10]
Этилгидразин	1	-1	0.54	61.5	[11]
Изопропилгидразин	1	-0.9	0.32	65.4	[12]
<i>трет</i> -Бутилгидразин	0.9	-1	0.086	61.3	[13]
Формилгидразин	1	-1	0.132	85.2	[14]
Диформилгидразин, $I = 1.0$	1	-1	0.186		[10]
Ацетилгидразин	1	-1	0.13	76.5	[14]
2-Оксиэтилгидразин	1	-1	5	56.7	[15]

диолиза [5]. Если в скорость-определяющей стадии взаимодействуют  $\text{NpO}_2\text{OH}^+$  и ДФГ,



то скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_2[\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{ДФГ}].$$

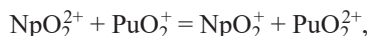
Концентрацию  $\text{NpO}_2\text{OH}^+$  находим по соотношению

$$[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2^{2+}] + [\text{NpO}_2\text{OH}^+].$$

Так как  $[\text{NpO}_2^{2+}] = [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/K$ , то  $[\text{Np(VI)}] = [\text{NpO}_2\text{OH}^+] + [\text{NpO}_2\text{OH}^+][\text{H}^+]/K$ . В растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  концентрация гидролизованной формы  $[\text{NpO}_2\text{OH}^+] = [\text{Np(VI)}]/(1 + [\text{H}^+]/K) = [\text{Np(VI)}]/(1 + 10^{5.19}) = [\text{Np(VI)}] \times 6.5 \times 10^{-6}$ . Кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_2[\text{Np(VI)}] \cdot 6.5 \times 10^{-6}[\text{ДФГ}] = k[\text{Np(VI)}][\text{ДФГ}].$$

Отсюда  $k_2 \cdot 6.5 \times 10^{-6} = 0.2$  и  $k_2 = 3 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$ . Эта величина превышает бимолекулярную константу скорости для реакции



равную  $2.4 \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$  [6]. Причем между реагирующими частицами возникает катион-катионный комплекс, что ускоряет реакцию. Такие комплексы известны для  $\text{U(V)} + \text{U(VI)}$ ,  $\text{Np(V)} + \text{U(VI)}$ .

Изменение ионной силы влияет на скорость реакции  $\text{Np(VI)} + \text{ДФГ}$ . В растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$   $k = 2.90 \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$ , в растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4 + 0.9$  моль/л  $\text{LiClO}_4$   $k = 2.05 \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$ . Уменьшение скорости реакции с ростом ионной силы характерно для взаимодействия противоположно заряжен-

ных частиц. В данном случае  $\text{NpO}_2^{2+}$  контактирует с неподеленной парой электронов атома азота в молекуле ДФГ.

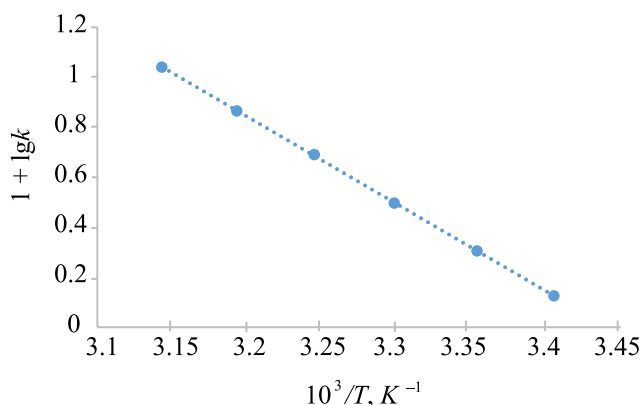
На рис. 3 показана температурная зависимость  $k$  в координатах Аррениуса. Энергия активации составляет  $67 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ .

Скорость процесса восстановления  $\text{Np(VI)}$  диформилгидразином передается следующим кинетическим уравнением, включающим всех участников:

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_0[\text{Np(VI)}][\text{N}_2\text{H}_2(\text{CHO})_2][\text{H}^+]^{-1}. \quad (9)$$

В растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  значение  $k_0$  численно равно  $k$ , т.е. 0.2, но размерность  $\text{с}^{-1}$ .

Сравним стехиометрию реакций  $\text{Np(VI)}$  с гидразином и с ДФГ. В растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  при недостатке гидразина отношение  $\Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{N}_2\text{H}_5^+]$  растет от 1 до 1.7 при увеличении  $[\text{Np(VI)}]/[\text{N}_2\text{H}_5^+]$  от 1.2 до 11.5 [3]. Таким образом, при равных концен-



**Рис. 3.** Зависимость логарифма константы скорости восстановления  $\text{Np(VI)}$  от обратной температуры в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

трациях реагентов или при избытке гидразина 1 ион  $N_2H_5^+$  восстанавливает 1 ион Np(VI), но 1 молекула ДФГ восстанавливает 4.4 иона Np(VI). В растворе 1 моль/л  $HClO_4$  при 25°C константа скорости реакции Np(VI) с гидразином  $k = 0.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [3], т.е. одинаковая с константой скорости Np(VI) с ДФГ. Но в случае ДФГ вслед за первой медленной стадией идут быстрые реакции. Выше отмечалось, что  $k = nk_1$ , поэтому  $k_1 = k/4.4 = 0.045 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Отсюда следует, что реакция (1) более медленная, чем реакция Np(VI) с  $N_2H_5^+$ .

Поиск бессолевого реагента для экстракционной переработки облученного ядерного топлива вынуждает исследовать различные соединения, в том числе органические замещенные гидразина. Основа поиска – изучение кинетики восстановления Np(VI) и Pu(IV) в растворах азотной и хлорной кислот. Установлено, что кинетика большинства реакций Np(VI) с производными гидразина описывается уравнением

$$-d[Np(VI)]/dt = k[Np(VI)][Red]^m = k_0[Np(VI)][Red]^m[H^+]^n.$$

При  $[HNO_3] = 1 \text{ моль/л}$   $k$  и  $k_0$  численно равны, но отличаются размерностью. В табл. 3 даны кинетические параметры, т.е.  $m$ ,  $n$ ,  $k$ , энергия активации  $E$  реакций Np(VI) с производными гидразина в растворах  $HNO_3$ .

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что порядок скорости реакции по восстановителю равен 1, порядок относительно ионов  $H^+$  равен или близок к  $-1$ . Одинаковая зависимость константы скорости от концентраций реагентов позволяет сделать вывод об одинаковом механизме реакций, включающем участие в медленной стадии незаряженных форм производных гидразина. Эти формы образуются в быстрой предварительной стадии депротонирования.

В работе [13] рассмотрены общие закономерности реакций окисления замещенных гидразинов. Отмечается, что реакционная способность определяется, с одной стороны, основностью гидразинов, с другой – индукционным эффектом радикалов-заместителей (индукционными константами Тафта).

В работе [1] на основании полученных порядков скорости реакции относительно реагентов сделан вывод о протекании двух параллельных реакций.

Это не соответствует действительности. Однако в работе [1] опыты проводились без поддержания постоянной ионной силы, поэтому приведенные там константы следует рассматривать как «кажущиеся» величины, недостаточно строгие, чтобы делать заключение о механизме реакций.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двоглазов К.Н., Павлюкевич Е.Ю., Митрикас П.В. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 498.
2. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 218.
3. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 16, № 1. С. 84–90.
4. Cassol A., Magon L., Tomat G., Portanova R. // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11, N 3. P. 515–519.
5. Schmidt K.H., Gordon S., Thompson M., Sullivan J.C., Mulac W.A. // Radiat. Phys. Chem. 1983. Vol. 21, N 3. P. 321–328.
6. Fulton R.B., Newton T.W. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74, N 8. P. 1661–1669.
7. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 2. С. 194.
8. Колтунов В.С., Баранов С.М., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 2. С. 155.
9. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 28.
10. Taylor R.J., May I., Koltunov V.S., Baranov S.M., Marcheno V.I., Mezhev E.A., Zhuavleva G.I., Savilova O.A. // Radiochim. Acta. 1998. Vol. 81, N 3. P. 149.
11. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 45–50.
12. Баранов С.М., Колтунов В.С., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 20–24.
13. Колтунов В.С., Баранов С.М., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 3. С. 25–30.
14. Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф., Жарова Т.П. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 34.
15. Баранов С.М., Колтунов В.С. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 58.