

ПОТЕНЦИАЛЫ ПАР НЕПТУНИЙ(VI)/(V) И ПЛУТОНИЙ(VI)/(V) В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2022 г. А. М. Федосеев*, В. П. Шилов**

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *fedosseev@ipc.rssi.ru, **ShilovV@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 07.03.2022, после доработки 18.10.2022, принята к публикации 18.10.2022

Потенциометрическим методом измерены формальные потенциалы пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) в растворах ацетонитрил–вода и этанол–вода, содержащих 0.01 моль/л HClO₄, при 25°C. В растворах ацетонитрил–вода потенциалы обеих пар снижаются с уменьшением содержания воды от 55.55 до 30 моль/л. Вызвано это гидролизом ионов NpO₂²⁺ и PuO₂²⁺. При дальнейшем снижении доли воды потенциалы пар не меняются. Это свидетельствует о том, что гидратные числа у An(VI) и An(V) одинаковые и равны 5. Подобные результаты получены в растворах этанол–вода.

Ключевые слова: нептуний, плутоний, ацетонитрил, этанол, потенциал, гидратное число.

DOI: 10.31857/S0033831122060041, **EDN:** MFNXCF

Свойства диоксокатионов пятивалентных актинидов AnO₂⁺·aq изменяются немонотонно по ряду U–Am. Рассмотрим, например, как меняются потенциалы некоторых пар E по указанном ряду (табл. 1).

Из таблицы видно, что потенциалы пар An(IV)/(III) монотонно увеличиваются в ряду U–Np–Pu–Am, потенциалы пар An(VI)/(IV) также постоянно возрастают, хотя и не так сильно, а для пар An(VI)/(V) они изменяются зигзагообразно.

Потенциал одноэлектронной пары E складывается из энергии ионизации, энергии перегруппировки электронов после ионизации и изменения свободной энергии гидратации пар ионов $\Delta G_{\text{гидр}}$. Величина $\Delta G_{\text{гидр}} = G_{\text{гидр}}(M^{n+1}) - G_{\text{гидр}}(M^{n+})$, где $G_{\text{гидр}}(M^{n+1})$ и $G_{\text{гидр}}(M^{n+})$ – свободные энергии гидратации газобразных ионов Mⁿ⁺¹ и Mⁿ⁺. В свою очередь, $\Delta G_{\text{гидр}}$ складывается из свободной энергии образования первой гидратной сферы и свободной энергии образования последующих гидратных сфер.

Судя по монотонному увеличению E(IV)/(III), все составляющие потенциалов этих пар растут постепенно, а если испытывают колебания, то они компенсируются колебаниями других составляющих. В частности, гидратные числа катионов An³⁺

в водных растворах по ряду U–Cm практически одинаковы (8.95–9.0) [2]. По-видимому, то же самое имеет место у катионов An(IV), и рост потенциала пар An(IV)/(III) вызван в основном повышением энергии ионизации.

Гидратные числа ионов An(VI) в растворах и кристаллах неоднократно обсуждались в литературе. Обзор публикаций сделан в работе [3]. Для U(VI) надежные данные получены путем рентгенографического исследования кристаллического гептагидрата перхлората уранила [4], в котором UO₂²⁺ координирует в экваториальной плоскости 5 молекул воды. Наиболее вероятно, что такое же гидратное число этот ион имеет в водном растворе. Гидратное число Np(VI), Pu(VI), Am(VI) в растворах также равно 5 [3]. Гидратные числа An(IV)

Таблица 1. Стандартные потенциалы пар ионов актинидов (рН 0, I = 1.0) [1]

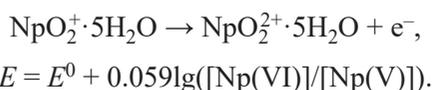
Элемент	E, В		
	VI/V	VI/IV	IV/III
U	0.088	0.267	–0.553
Np	1.159	0.882	0.219
Pu	0.936	0.983	1.047
Am	1.60	1.24	2.62

различаются незначительно, поэтому увеличение потенциалов пар An(VI)/(IV) связано с ростом энергии ионизации.

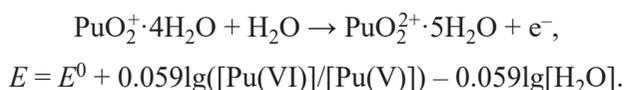
В работе [5] немонотонность изменения потенциалов пар An(VI)/(V) была связана с различием гидратных чисел ионов AnO_2^+ в кислых водных растворах, так как в случае Np(V) и Am(V) гидратное число равно 5, а для Pu(V) – 4 (найденно методом EXAFS) [6]. Данные EXAFS показывают наличие двух коротких связей Pu=O длиной 1.81 Å, относящихся к транс-диоксоиону. К атому плутония координированы 4 молекулы воды, при этом длина связи Pu–O составляет 2.17 Å.

Однако в работе [7] установлено, что интенсивности полос в спектрах поглощения твердых соединений Pu(V) и их водных растворов близки друг к другу. Координационным полиэдром атома плутония и в кристаллах, и в растворах является пентагональная бипирамида. В гидратированном ионе PuO_2^+ в его экваториальной плоскости расположены 5 молекул H_2O .

Потенциал пар An(VI)/(V) для ионов Np и Pu зависит от числа молекул воды в координационной сфере An(V). В случае Np(V), где число молекул H_2O равно 5,



В случае Pu(V) с числом молекул H_2O , равным 4,



Если гидратное число Pu(V) равно 5, то потенциал не зависит от $[\text{H}_2\text{O}]$.

Нами изучена зависимость потенциалов Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) от содержания воды в смешанных растворителях. В качестве растворителей взяты ацетонитрил–вода и этанол–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ^{237}Np и ^{239}Pu , которые очищали стандартным анионообменным методом с помощью смолы ВП-1Ап. В полученных растворах азотной кислоты Np(IV) и Pu(IV) переводили в шестивалентное состояние упариванием до влажных солей с HClO_4 . Полученные $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$ и

$\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ растворяли в 0.01 моль/л HClO_4 . К части раствора Np(VI) добавляли NaNO_2 . Образовавшийся Np(V) осаждали аммиаком. Осадок NpO_2OH отделяли центрифугированием и дважды промывали небольшими порциями ледяного бидистиллята. Отмытый осадок растворяли в минимальном количестве 0.01 моль/л HClO_4 . Валентные формы контролировали с помощью спектрофотометра UVPC-3100 (Shimadzu, Япония). Концентрацию Np(V) в запасном растворе определяли после разбавления его аликвоты раствором 0.01 моль/л HClO_4 по полосе поглощения с максимумом при 980.4 нм и молярным коэффициентом погашения $400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрацию Np(VI) – по той же полосе после восстановления его до Np(V) добавлением к исследуемому раствору 0.01 мл раствора 1.3 моль/л $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Дополнительно концентрацию нептуния определяли комплексонометрическим методом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора после восстановления нептуния до четырехвалентного состояния.

Концентрацию Pu(VI) определяли спектрофотометрически по поглощению при 830 нм, используя молярный коэффициент погашения $520 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для приготовления рабочих растворов применяли HClO_4 х.ч., ацетонитрил ч., этанол фармакопейный, содержащий 94.5 мас% основного вещества. Ацетонитрил для дополнительной очистки перегоняли. Водные растворы готовили на бидистилляте.

Окислительно-восстановительный потенциал пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) определяли по результатам измерения ЭДС ($E_{\text{изм}}$) цепи Pt, An(VI), An(V), 0.01 моль/л HClO_4 , ацетонитрил или этанол, AgCl/Ag, Pt. Формальные потенциалы рассчитывали по зависимости $E_{\text{VI/V}} = E_{\text{изм}} + 0.0591\lg([\text{VI}]/[\text{V}]) + E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{д}}$, где $E_{\text{д}}$ – диффузионный потенциал, оцененный по уравнению Гендерсона.

Электрохимические измерения выполняли с помощью цифрового рН-метра ОР 211/2 (Radelkis, Венгрия), работающего в режиме милливольтметра с погрешностью ± 1 мВ.

В кювету помещали раствор 0.01 моль/л HClO_4 , 1–2 ммоль/л Np(V) и 1–2 ммоль/л Np(VI). После спектрофотометрических измерений 2.5 мл раствора переносили в термостатированную ячейку (25°C). В раствор вносили рабочий электрод в виде

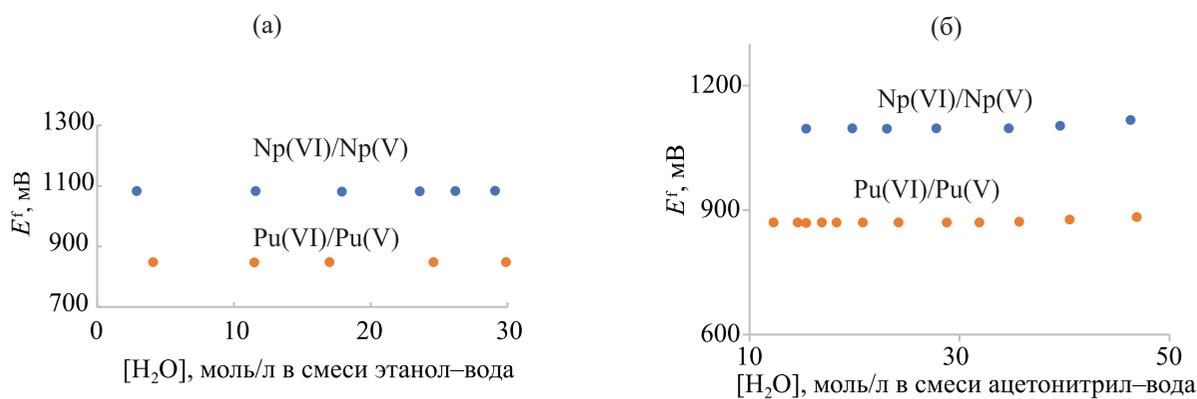


Рис. 1. Влияние содержания воды в смешанных растворителях этанол–вода (а) и ацетонитрил–вода (б) на формальные потенциалы пар $An(VI)/An(V)$.

платиновой проволоки либо платиновой пластинки размером 1×1 см². В ячейку помещали электрод сравнения (насыщенный хлорсеребряный). Через раствор барботировали слабый поток аргона. После измерения ЭДС в ячейку добавляли ацетонитрил и повторяли измерения.

В опытах с растворами этанол–вода в ячейку помещали 2.5 мл этанола и по 0.07 мл растворов 3.2 моль/л $HClO_4$, 0.42 моль/л $Np(V)$ и 0.4 моль/л $Np(VI)$. После измерений ЭДС вносили по 0.5 мл 0.01 моль/л $HClO_4$, измерения повторяли.

При работе с плутонием в кювету помещали 2.4 мл 0.01 моль/л $HClO_4$ и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 830–832 нм. Затем в кювету вносили 0.1 мл $Pu(VI)$ в 0.01 моль/л $HClO_4$ и измеряли спектр поглощения в том же диапазоне длин волн. К раствору в кювете добавляли водный раствор KI для восстановления $Pu(VI)$ примерно наполовину до $Pu(V)$ с регистрацией спектра раствора. Раствор смеси $Pu(VI)$ и $Pu(V)$ переносили в ячейку для измерения потенциала. После измерения ЭДС в раствор добавляли 0.5 мл ацетонитрила, измерения повторяли.

В случае работы с растворами этанол–вода в кювету помещали 2.36 мл этанола, 0.018 мл 1.51 моль/л $HClO_4$, 0.1 мл раствора $Pu(VI)$. После регистрации спектра поглощения в диапазоне 830–840 нм в кювету вносили раствор KI в этаноле с расчетом восстановить половину $Pu(VI)$ до $Pu(V)$. Полученный раствор переносили в ячейку. Проводили измерения ЭДС и периодически вносили по 0.5 мл 0.01 моль/л $HClO_4$ для разбавления этанольного раствора.

В другой серии опытов в кювету с раствором, содержащим 50% этанола и 0.01 моль/л $HClO_4$, вносили приготовленную смесь $Pu(VI)$ и $Pu(V)$. Раствор переносили в ячейку. После измерений ЭДС добавляли по 0.5 мл этанола, измерения повторяли.

При расчете формального потенциала использовали величину $E_{AgCl/Ag}$, равную 0.200 В (в литературе приводятся значения 0.199–0.201 В). Диффузионный потенциал на границе 0.01 моль/л $HClO_4$ –насыщенный раствор KCl оценивали величиной 3 мВ. В литературе отсутствуют данные о влиянии органических компонентов на диффузионный потенциал, поэтому формальные потенциалы $Np(VI)/(V)$ и $Pu(VI)/(V)$ приведены без их учета, рассматривая относительные изменения потенциала с уменьшением содержания воды, а не его абсолютное значение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости формальных потенциалов пар $Np(VI)/(V)$ и $Pu(VI)/(V)$ относительно $Ag/AgCl$ от содержания воды в смешанных растворах. В растворах вода–ацетонитрил потенциалы обеих пар снижаются соответственно от 928 и 604 до 896 и 670 мВ с уменьшением содержания воды. Вызвано это гидролизом NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} с ростом концентрации органического компонента. При достижении содержания воды около 30 моль/л потенциалы перестают изменяться и остаются постоянными вплоть до 12 моль/л H_2O , т.е. уменьшение концентрации воды более чем в 2 раза не влияет на потенциал $Np(VI)/(V)$ и $Pu(VI)/(V)$. Отсюда следует,

что гидратные числа одинаковые у Np(VI) и Np(V), а также у Pu(VI) и Pu(V), гидратированный катион Pu(V) существует в виде $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В растворах этанол–вода потенциалы пар An(VI)/(V) снижены по сравнению с потенциалами в растворах хлорной кислоты и в растворах ацетонитрил–вода. Вызвано это тем, что диэлектрическая постоянная воды равна 78, ацетонитрила – 38, этанола – 25. В растворах этанол–вода потенциалы пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) не изменяются с ростом концентрации H_2O от 3–5 до 30 моль/л, т.е. также установлено, что гидратное число у Pu(V) равно 5.

Вопрос о причине зигзагообразного роста потенциалов пар (VI)/(V) в ряду U–Np–Pu–Am остается нерешенным. Следует обратить внимание на факт, что в случае нечетного числа свободных электронов – U(V) и Pu(V) – для удаления электрона требуется затратить энергии меньше, чем в случае четного числа свободных электронов – Np(V) и Am(V).

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. 2213–2224.
2. *David F.* // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 121. P. 27–42.
3. *Гарнов А.Ю., Крот Н.Н., Бессонов А.А., Перминов В.П.* // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 5. С. 428.
4. *Alcock N.W., Esperas S.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. № 9. P. 893.
5. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 5. С. 420.
6. *Neu M.P., Clark D.L., Corndson S.D., Scott B.L., Palmer P.D., Reily S.D., Runde W.H., Tait C.D.* Plutonium coordination chemistry with oxygen donor ligand // Actinides 97 Int. Conf.: Abstracts. Baden-Baden (Germany), Sept. 21–26, 1997. T3–B5.
7. *Бессонов А.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 500.