

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ПЛУТОНИЯ(V) В РАСТВОРАХ ЭДТА

© 2024 г. А. М. Федосеев*, В. П. Шилов**

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, строение 4.

*e-mail: A. Fedosseev@gmail.com,

**shilov.ipce@gmail.com

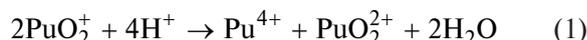
Получена 29.02.2024, после доработки 08.04.2024, принята к публикации 15.04.2024

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика диспропорционирования Pu(V) в растворах ЭДТА с рН 2.5–4.8 при температуре 45°C. Pu(V) получали восстановлением Pu(VI) ионами ЭДТА. Скорость диспропорционирования в диапазоне рН 2.9–4.8 описывается уравнением $-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k[\text{Pu(V)}]^2$. С ростом рН величина $2k$ снижается. В растворе 28 ммоль/л ЭДТА при рН 2.91, 45°C и ионной силе 0.09 и 1.0 моль/л $2k$ составляет 0.064 и 0.040 л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Из $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и комплекса $\text{PuO}_2\text{HY}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируется димер, который становится активированным комплексом. Распад его приводит к появлению Pu(IV) и Pu(VI). Последний, будучи связанным с Y, восстанавливается внутримолекулярно до Pu(V). Энергия активации оценивается величиной 86 кДж/моль (25–45°C).

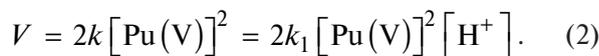
Ключевые слова: плутоний(V), ЭДТА, диспропорционирование, кинетика.

DOI: 10.31857/S0033831124030046

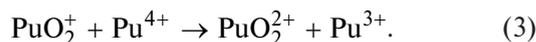
Реакция диспропорционирования Pu(V)



протекает в водных растворах в широком диапазоне концентраций H^+ . Она сопровождается более быстрой реакцией



Реакция (1) сопровождается более быстрой реакцией



В растворах с рН > 1 скорость реакции (1) становится весьма низкой. Из-за гидролиза Pu(IV) реакция (3) не протекает. Лиганды, образующие комплексы с Pu^{4+} и PuO_2^{2+} , приводят к ускорению реакции в растворах с рН > 1, что показано на примерах исследования устойчивости Pu(V) в оксалатных растворах или растворах Li_2DPA (H_2DPA – пиридин–2,6-дикарбоновая кислота) [1]. Весьма прочные комплексы с Pu^{4+} и PuO_2^{2+} образует этилендиаминтетраацетат-ион (ЭДТА, Y). В растворе с рН < 4 ($I = 1$ моль/л) константа образования $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}$, то есть $\lg\beta = 26.44$ [2]. При более высоком рН образуются гидролизованные формы $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}(\text{OH})^-$ и $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}(\text{OH})_2^{2-}$ [2]. Для комплексов $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^-$, $\text{Pu}^{\text{VO}}_2\text{Y}^{3-}$ и $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Y}^{2-}$ значения $\lg\beta$ равны соответственно 16.1, 12.3 и 14.6 [2]. Кроме того, PuO_2^+ образует комплекс с HY^{3-} , $\lg\beta = 4.80$ [3]. Из-за

образования комплексов формальный потенциал пары Pu(V/IV) увеличивается, пары Pu(VI/V) уменьшается, что способствует ускорению реакции (1). Снижение потенциала пары Pu(IV/III) исключает реакцию (3).

Исследованию устойчивости Pu(V) в растворах ЭДТА с рН 2.9–5.0 посвящена предлагаемая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов использовали препарат ^{239}Pu , очищенный анионообменным методом. Десорбированный Pu(IV) в растворе азотной кислоты осаждали добавлением $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Оксалат Pu(IV) отделяли, промывали раствором разбавленной азотной кислоты, растворяли в концентрированной азотной кислоте и упаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 3 моль/л HNO_3 . Полученный раствор служил в качестве запасного. Аликвоту запасного раствора упаривали с хлорной кислотой до “влажных солей”. Сухой остаток представлял собой $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Его растворяли в 0.01 моль/л HClO_4 . Концентрацию Pu(VI) определяли спектрофотометрически, используя для раствора 0.1 моль/л HClO_4 значение $\varepsilon_{831} = 500$ л·моль⁻¹·см⁻¹. В работе применяли раствор трилона Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), приготовленный из фиксана-ла, т.е. стандартного образца, содержащего 0.05 моля препарата. Хлорная кислота была квалификации хч, NaClO_4 , NaOH – осч. Все растворы готовили на бидистиллате.

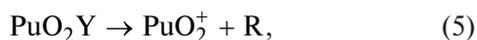
Методика эксперимента

В кварцевую кювету ($l = 1$ см) помещали 2.5–2.75 мл H_2O , или раствора 0.01 моль/л $HClO_4$ или $NaClO_4$ и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 400–1300 нм на спектрофотометре Shimadzu 3600 plus, затем в кювету вносили аликвоту раствора Pu(VI) и регистрацию спектра повторяли. После этого в кювету добавляли аликвоту 0.2 моль/л трилона Б и снова регистрировали спектр поглощения. Раствор из кюветы переносили в ячейку для измерения pH стеклянным электродом с помощью цифрового pH-метра ОР 211/1 (Radelkis, Венгрия). Добавлением раствора $HClO_4$ или NaOH корректировали pH рабочего раствора до необходимой величины. Рабочий раствор переносили в кювету, которую герметизировали плёнкой “parafilm”. Кювету помещали в термостатируемый держатель с заданной температурой и следили за накоплением Pu(IV) по росту светопоглощения при 504–506 нм и по убыли Pu(V) при 570–571 нм. В конце опытов снова измеряли pH раствора

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию диспропорционирования изучали в растворах с pH 2.5–4.8. Через 1 мин после перемешивания раствора Pu(VI) + ЭДТА возникало поглощение при 571 нм, относящееся к PuO_2Y^{3-} , и небольшое поглощение при 505 нм, связанное с $Pu^{IV}Y$. Последнее было незначительным.

В работе [4] было показано, что добавление к раствору 0.01 моль/л ЭДТА (pH = 4) аликвоты Np(VI) при температуре 25°C приводит к образованию Np(V) за время менее 1 мин. Сразу после измерений оптической плотности (для спектрофотометрического нахождения $[Np(V)]$) определяли концентрацию ЭДТА титрованием стандартными растворами нитратов тория или висмута с ксиленоловым оранжевым. Отношение окисленной ЭДТА к количеству Np(V) близко к 1, т.е. стехиометрия реакции равна 1 : 1. Наиболее вероятно, подобная стехиометрия должна наблюдаться при смешивании ЭДТА с Pu(VI) в растворах с pH выше 2.5. Поэтому в таких растворах протекают реакции



где R – радикал. Далее возможны реакции



Для определения порядка реакции по Pu(V) находили время $\tau_{1/2}$, за которое накопится половина максимального количества Pu(IV) в двух растворах

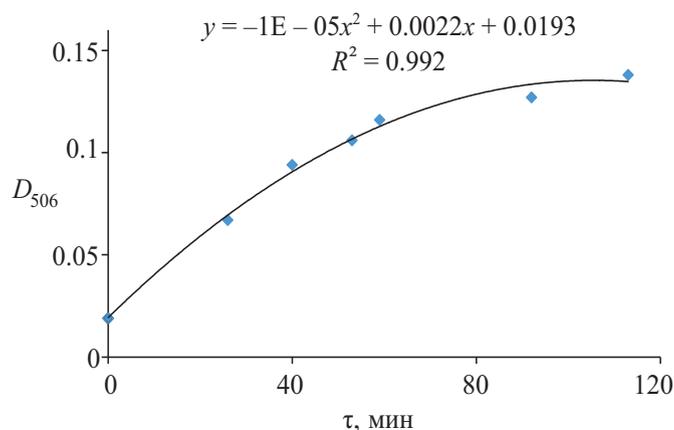


Рис. 1. Кинетическая кривая накопления Pu(IV) в результате диспропорционирования Pu(V) в растворе 28 ммоль/л ЭДТА (pH 2.91) при 45°C. $[Pu(V)]_0 = 2.87$ ммоль/л.

с разной концентрацией Pu(V). В растворах, содержащих по 0.95 моль/л $NaClO_4$, 10 ммоль/л ЭДТА и 2.35 и 1.72 ммоль/л Pu(V), при 45°C $\tau_{1/2}$ составляет 110 и 170 мин соответственно. Порядок реакции по $[Pu(V)]$ близок к 2. Поэтому кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[Pu(V)]/dt = 2k[Pu(V)]^2, \quad (9)$$

где $2k$ – константа скорости диспропорционирования.

На рис.1 приведена кинетическая кривая накопления Pu(IV) в растворе, содержащем 28 ммоль/л ЭДТА, 2.87 ммоль/л Pu(V), с начальным pH 2.91 при 45°C.

Кинетика реакции диспропорционирования Pu(V) может быть представлена в координатах $1/[Pu(V)]$ – время или $1/([Pu(IV)]_{\max} - [Pu(IV)])$ – время. После замены концентрации $[Pu(IV)]$ на пропорциональную ей величину D^{IV} при 505 нм получаем координаты $1/(D_{\max}^{IV} - D^{IV})$ – время. На рис. 2 в координатах $1/(D_{\max} - D)$ – время приведена кинетическая кривая накопления Pu(IV), т.е. трансформация кинетической кривой, представленной на рис.1. Начальный участок спрямляется, но через 100 мин, когда прореагировало 75% Pu(V), наблюдается отклонение вверх, т.е. по мере протекания реакции происходит её ускорение, хотя по ходу реакции pH увеличивается и скорость должна снижаться. Подобное явление имело место при исследовании диспропорционирования Np(V) в растворе бифталата калия + ЭДТА [5]. В этой работе Np(V) получали добавлением ЭДТА к раствору Np(VI). Реакция протекала быстро, но возникающие при этом фрагменты молекул ЭДТА медленно реагировали с Np(V) и увеличивали выход Np(IV).

Таблица 1. Зависимость константы скорости диспропорционирования Pu(V) от условий

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{NaClO}_4], \text{ моль/л}$	$[\text{ЭДТА}]_0, \text{ ммоль/л}$	$[\text{ЭДТА}]_1, \text{ ммоль/л}$	$[\text{Pu(VI)}], \text{ ммоль/л}$	pH	$2k \times 10^3, \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
45	0.95	10	7.6	2.35	2.93	35
	0.95	10	7.3	2.7	3.11	20
	0.95	10	7.2	2.8	3.17	18.7
	0.95	10	7.4	2.6	3.22	13.2
	0.90	28	26	2.06	2.94	39.9
	0.90	28	26	2.06	3.15	22
	0.90	28	25.6	2.38	3.28	15.7
	–	28	25.1	2.87	2.91	64.3
	–	28	25.5	2.51	3.21	39.7
	–	28	26.3	1.72	3.45	29
	–	196	194	2.0	3.50	103
	–	196	193	3.2	4.12	39
	–	196	194	2.0	4.77	14.7*
35	–	28	26	2.17	2.91	14.6
25	–	28	26	2.08	2.94	7.1

*По убываю D_{571} .

Исходная концентрация ЭДТА не может обеспечить постоянство pH. Поэтому была предпринята попытка использовать раствор 0.1 моль/л бифталата калия. Однако после добавления к такому раствору ($t = 45^\circ\text{C}$) плутония(VI) до концентрации 3 ммоль/л и соответственно концентрации перхлорат-ионов 6 ммоль/л возникала взвесь нерастворимого KClO_4 . Поэтому от стабилизации pH пришлось отказаться. Для оценки кинетических параметров использовали начальную скорость накопления PuY , т.е. в кювете с длиной оптического слоя 1 см при $\lambda = 505$ нм начальная скорость $V_{\text{нач}} = \Delta D / (\varepsilon \Delta \tau)$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$. $2k = V_{\text{нач}} / [\text{Pu(V)}]^2$ моль $^{-1}\cdot$ л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$, здесь $\Delta D = D_2 - D_1$, $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, с, ε – молярный коэффициент поглощения PuY при $\lambda = 505$ нм. В работе [6] рассмотрены опубликованные величины ε_{504} и выбрано значение 58 ± 2 л/(моль \cdot см). Эта величина была использована нами при расчете значений $2k$, которые приведены в таблице. Необходимо отметить, что в диапазоне pH 2.5–2.9 $2k$ имеют значительный разброс, хотя в целом увеличиваются. Но в таблицу они не включены.

Величина $2k$ уменьшаются с ростом pH. В координатах pH–lg($2k$) (рис. 3) для растворов с ионной силой 1.0, содержащих 10 и 28 ммоль/л ЭДТА, в диапазоне pH 2.9–3.3 экспериментальные точки лежат на прямой с наклоном $n = \Delta \lg(2k) / \Delta \text{pH} = 1.13$. В растворе 28 ммоль/л ЭДТА и диапазоне pH 2.9–3.45 ($I = 0.09$) $n = -0.83$, растворе 196 ммоль/л ЭДТА и диапазоне pH 3.5–4.77 $n = -0.67$. Увеличение содержания ЭДТА буферизует раствор.

Снижение константы скорости диспропорционирования с ростом ионной силы от 0.09 до 1.0 моль/л

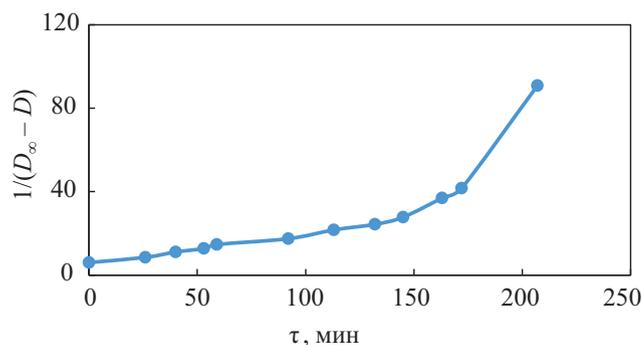


Рис. 2. Анаморфоза кинетической кривой накопления Pu(IV) по данным рис. 1.

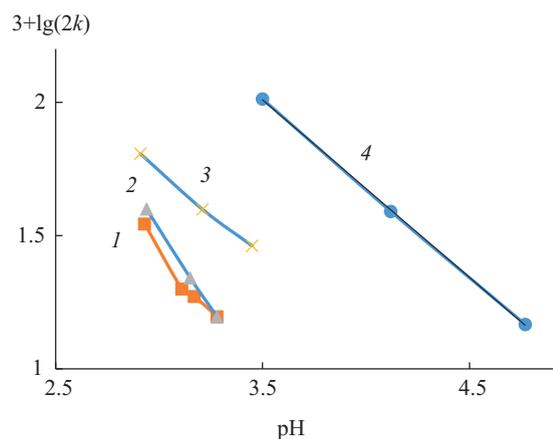


Рис. 3. Влияние pH на константу скорости диспропорционирования Pu(V) при 45°C . 1 – 0.95 моль/л NaClO_4 + 10 ммоль/л ЭДТА; 2 – 0.90 моль/л NaClO_4 + 28 ммоль/л ЭДТА; 3 – 28 ммоль/л ЭДТА; 4 – 196 ммоль/л ЭДТА.

указывает на участие в образовании активированного комплекса разноимённо заряженных частиц — $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PuO}_2\text{HY}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В растворе с ионной силой 1.0 моль/л и pH 2.9 изменение $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ от 10 до 28 ммоль/л мало отражается на константе скорости. Но при pH 3.5 переход от 28 к 196 ммоль/л H_2T^{2-} константа скорости увеличивается.

По температурной зависимости $2k$ в координатах Аррениуса энергия активации оценивается величиной 86 кДж/моль.

Сравним кинетику диспропорционирования Np(V) и Pu(V) . В первом случае в растворе 0.1 моль/л бифталата калия + 30 ммоль/л ЭДТА с pH 3.30 и температуре 45°C $2k = 0.641 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Во втором случае в растворе 28 ммоль/л ЭДТА с pH 3.3 и 45°C (интерполяция) $2k = 0.036 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Такое различие связано с тем, что $\text{NpO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HY^{3-} образуют внутрисферный комплекс. Кислородный атом карбоксильной группы ЭДТА вытесняет молекулу воды из координационной сферы Np(V) , подтверждением чему является сдвиг максимума полосы поглощения Np(V) в присутствии ЭДТА от 981 до 988 нм. Координационная сфера Np(V) становится менее устойчивой. При столкновении комплекса Np(V) с другим комплексом Np(V) «ильный» кислород другого комплекса легко замещает молекулу H_2O в первом комплексе Np(V) . Возникает димер, катион-катионный комплекс Np(V) . Вероятность образования димера в растворе ЭДТА во много раз выше, чем в кислом растворе. Присоединение иона H^+ к димеру приводит к переносу заряда в димере и появлению Np(IV) и Np(VI) .

В случае $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и HY^{3-} возникает внешнесферный комплекс, о чём свидетельствует незначительный сдвиг максимума полосы поглощения Pu(V) в растворе ЭДТА от 569 до 571 нм. Вероятность образования димера Pu(V) в растворе ЭДТА меньше, чем в случае Np(V) , скорость ниже. Однако она выше, чем в слабокислом растворе (pH 3), где Pu(V) устойчив, исчезает скорее из-за алфа-радиолиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования диспропорционирования Pu(V) в растворах ЭДТА с pH 2.5–4.8 при 25–45°C показали, что Pu(V) , полученный восстановлением Pu(VI) ионами ЭДТА, переходит в $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}$ по закону скорости второго порядка, описываемому уравнением $-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k[\text{Pu(V)}]^2$. С ростом pH от 2.5 до 2.9 значение $2k$ увеличивается, а при дальнейшем повышении pH снижается. В растворе 28 ммоль/л ЭДТА

при pH 2.91, 45°C и ионной силе 0.09 и 1.0 моль/л $2k$ составляет 0.064 и 0.040 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Из $\text{PuO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и комплекса $\text{PuO}_2\text{HY}^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируется димер, который становится активированным комплексом. Распад его приводит к появлению Pu(IV) и Pu(VI) . Последний, будучи связанным с Y, восстанавливается внутримолекулярно до Pu(V) .

Сравнение кинетики диспропорционирования Np(V) и Pu(V) в одинаковых условиях показывает, что последний более устойчив. Np(V) образует с HY^{3-} внутрисферный комплекс, при столкновении которого с другим комплексом Np(V) возникает димер. Присоединение H^+ к димеру и последующий перенос заряда приводит к появлению Np(IV) и Np(VI) . В случае Pu(V) и HY^{3-} возникает внешнесферный комплекс. Вероятность образования димера Pu(V) ниже, чем димера Np(V) , поэтому скорость диспропорционирования Pu(V) меньше, чем Np(V) .

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов А.А., Шилов В.П. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 1. С. 3–16.
2. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. // Plutonium. In: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Eds L.R. Morss, M.N. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. Ch. 7. P. 813–1264.
3. Eberle S.H., Wede U. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. No. 1. P. 109–117.
4. Шилов В.П., Степанова Е.С., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 4. С. 602–607.
5. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 348–351.
6. DiBlasi N.A., Yalsintas E., Stanley F.E., Reed D.T., Nixon A.E. // Chemosphere. 2021. Vol. 274. Article 129741.

Disproportionation of Plutonium(V) in EDTA Solutions

© A. M. Fedoseev** and V. P. Shilov*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia

**e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru*

***e-mail: A. Fedoseev@gmail.com*

Received February 29, 2024; revised April 8, 2024; accepted April 15, 2024

The kinetics of disproportionation of Pu(V) in EDTA solutions with pH 2.5–4.8 at a temperature of 45°C was studied using the spectrophotometric method. Pu(V) was obtained by reduction of Pu(VI) with EDTA ions. The rate of disproportionation in the pH range 2.9–4.8 is described by the equation $-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k[\text{Pu(V)}]^2$. As pH increases, the value of $2k$ decreases. In a solution of 28 mmol/L EDTA at pH 2.91, 45 °C, and an ionic strength of 0.09 and 1.0 mol/L, $2k$ is 0.064 and 0.040 L mol⁻¹ s⁻¹, respectively. A dimer is formed from PuO₂⁺·5H₂O and the PuO₂HY²⁻ⁿ·H₂O complex, which becomes an activated complex. Its decomposition leads to the appearance of Pu(IV) and Pu(VI). The latter, being bound to Y, is reduced intramolecularly to Pu(V). The activation energy is estimated at 86 kJ/mol (25–45°C).

Keywords: plutonium(V), EDTA, disproportionation, kinetic