

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-26U

Т.С.Мисакович

Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах

УДК: 539.21

PACS: 31.15Ar

Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах

Т.С.Мисакович

Анотація. За допомогою квантово-хімічних розрахунків (ab-initio метод) розраховано структуру уранілу. Для водних комплексів уранілу виявлено, що найстійкішим є комплекс з п'ятьма молекулами води. Встановлено, що на першій стадії процесу гідролізу найстійкішим є комплекс з чотирма молекулами води і одною гідроксогрупою, а на другій стадії процесу гідролізу найстійкішим є комплекс з трьома молекулами води та двома гідроксогрупами.

Hydrolysis with uranyl ions participation in water solutions

T.S.Mysakovych

Abstract. Uranyl structure is calculated using quantum chemical calculations (ab-initio method). It was revealed that the most stable in water solutions is the uranyl complex with five water molecules. It was established that in the first stage of hydrolysis the uranyl complex with four water molecules and one hydroxyl is the most stable and in the second stage of hydrolysis the uranyl complex with three water molecules and two hydroxyls is the most stable.

1. Вступ

В об'єкті "Укриття" існують високорадіоактивні водні розчини урану, плутонію та інших елементів внаслідок взаємодії природної, техногенної та конденсатної води з фрагментами активної зони, паливомісними масами та ядерним пилом [1]. Зокрема, у статті [1] приведено графік залежності максимальних значень концентрації урану в блочних водах об'єкту "Укриття" від років, з якого видно, що в 1996, 1997 роках концентрація урану в водах почала зростати. Тому актуальним є питання поведінки урану та його комплексів у воді. При відсутності гідролізу у водних розчинах іони актиноїдів сольватуються з утворенням акваіонів типу $(M(H_2O)_n)^{z+}$, де z - заряд катіона; n -координаційне число центрального атома, або гідратаційне число ([2]). В розчині уран може бути присутнім у вигляді іонів, що відповідають чотирьом ступеням окиснення: +3,+4,+5,+6. В водних розчинах іони актиноїдів з формальними зарядами 5+,6+,7+ не можуть існувати у вигляді простих іонів, вони присутні лише у формі кисневмісних катіонів або аніонів (оксидів) ([2,3]).

Вважається, що стійкість валентних станів для урану в розчині є такою: $U(6) > U(4) > U(3) > U(5)$ ([4]). Трьохвалентний уран присутній у розчині у вигляді (U^{3+}) , який легко окислюється до чотирьохвалентного урану навіть у відсутності кисню, уран(3) у розчині повільно відновлює воду до вільного водню ([3,5]). В зв'язку з нестійкістю урану(3) його комплексоутворення і гідроліз вивчені слабо. В кислих водних розчинах уран(4) існує у вигляді простого іону (U^{4+}) . При наявності атмосферного повітря повільно окислюється до $((UO_2)^{2+})$. П'ятивалентний уран $U(5)$ існує у водних розчинах у вигляді оксокатіонів $(UO_2)^+$, які не є стійкими і швидко диспропорціують на $U(4)$ і $U(6)$; найбільш стійкий він при $pH=2-4$. Шестивалентний уран присутній у розчині у вигляді іона уранілу $(UO_2)^{2+}$, гідроліз якого настає при $pH > 3$ ([5]). Схильність урану до гідролізу є у такому ряді: $U(4) > U(6) > U(3) > U(5)$ ([4,6]).

При доступі атмосферного повітря до розчинів з'єднань урану нижчої валентності він повільно окислюється до $((UO_2)^{2+})$. В свою чергу, безводні з'єднання шестивалентного урану в присутності води перетворюються в з'єднання уранілу. Таким чином, уранілова група є одною з найбільш стійких форм існування урану в розчинах ([7]). В зв'язку з цим на даному етапі ми обмежимося розглядом комплексоутворень уранілу, зокрема розглянемо моноядерні комплекси (хоча можуть утворитися також поліядерні комплекси) уранілу з молекулами води і гідроксогрупою.

В ізольованому іоні уранілу додатковий вклад в хімічні зв'язки здійснюється за рахунок внутрішніх 6р оболонок урану (які приймають участь в утворенні групи O-U-O) і може досягати 30%, тобто в термінах валентності уран формально стає "дев'ятивалентним" ([8]). У водних розчинах ураніл може координуватися 4,5,6 молекулами води, які розташовані в екваторіальній площині, перпендикулярній до основної осі O-U-O. Коли число координованих молекул менше 4, має місце гідратація і кисень в молекулі H_2O координується до центрального урану. Такий зв'язок є переважно іонним і не є сильним, тим не менше 5 чи 6 таких слабких зв'язків можуть відповідати одному сильному зв'язку і тому їх вплив необхідно приймати до уваги ([9]). Зміна складу лігандів, які взаємодіють з уранілом, досягається в легко здійснюваних реакціях, зокрема ураніл активно реагує з різними з'єднаннями кисню, велику здатність до комплексоутворень мають іони гідроксиду ([7]). Гідроліз уранілу відбувається з дуже великою швидкістю і залежить від концентрації урану в розчині. Розчинення уранілових з'єднань супроводжується реакціями комплексоутворення, в результаті яких координаційна сфера уранілу заповнюється гідроксогрупами, лігандами і нейтральними молекулами води в залежності від pH, температури, концентрації компонентів в розчині. Початкові стадії гідролізу іонів уранілу приводять до утворення мономеру $UO_2(OH)^+$ та димеру $U_2O_5^{2+}$ ([10]). При великих pH гідроліз йде швидко і утворюються осад гідроокису уранілу $UO_2(OH)_2$ та складні полімерні структури типу ([10]): $U_3O_8^{2+}$, $U_3O_8OH^+$ та інші. Структури типу $(UO_2(OH)_2UO_2)^{2+}$ зв'язуються за допомогою водневих зв'язків, в той час як в полімерних структурах типу $(UO_2(OUO_2))^{2+}$ існують кисневі містки ([1,11]).

Теоретичні дослідження молекул і комплексів з ураном інтенсивно проводяться останнім часом. В зв'язку з появою потужної обчислювальної техніки і відповідних квантово-хімічних програм з'явилася можливість досліджувати такі системи з "перших принципів", хоча пряме порівняння розрахункових і експериментальних результатів є складним для розчинів оскільки повністю врахувати розчинник є неможливо в зв'язку з обмеженістю комп'ютерних ресурсів. Тим не менше комп'ютерні розрахунки дають змогу врахувати вплив найближчого оточення на досліджуваний об'єкт. Зокрема, у роботах [9,12,13] досліджувалося процеси гідратації та гідролізу уранілу за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Крім квантово-хімічних розрахунків проводяться також спроби описати поведінку урану у воді на основі конфігураційної моделі ([14]) та за допомогою методу молекулярної динаміки ([15]).

2. Розрахунки: гідратні оболонки

За допомогою програми квантово-хімічних обчислень GAMESS ([14]) з використанням методу *ab-initio* розраховувалися комплекси уранілу. Для атомів O,H використовувався базис 6-31G, для атома урану було використано базис LANL2DZ ECP (електрони внутрішніх оболонок замінено ефективним потенціалом ядра, це дає змогу врахувати найбільш важливі внески від релятивістських ефектів і разом з цим зменшує час комп'ютерних розрахунків, оскільки базисні функції описують тепер лише валентні орбіталі). При розрахунках використовувався RHF(restricted Hartree-Fock) метод, який дає добрі результати для закритих оболонок, сумарний спін системи брався рівним нулю.

Структура уранілу в результаті геометричної оптимізації з використанням аналітичного градієнту енергії виявилася лінійною. Енергія уранілу $E = -199,6236$ hartree. Довжина зв'язків та заряди (останні отримані в результаті аналізу орбітального заселення по Маллікену) є наступними:

$$U-O = 1.663 \text{ \AA} \quad qU = 2.22 \quad qO = -0.11$$

Отримані результати для уранілу узгоджуються з результатами [9].

На наступному кроці було досліджено комплекси уранілу з водою. Розглядалося 4,5,6 молекул води навколо уранілу і проводилася геометрична оптимізація структури, розрахунки не були обмежені нав'язаною зовні симетрією. В результаті розрахунків виявилось, що молекули води розташовуються в екваторіальній площині уранілу, площини молекул води паралельні до осі уранілу, структура якого виявилася лінійною (як і у випадку відсутності молекул води), однак сама довжина зв'язку в уранілі дещо збільшилася, збільшився також і заряд на урані. Енергія дисоціації (різниця енергій гідратованого уранілу і його молекулярних компонент) $dE = E((UO_2nH_2O)^{2+}) - E(UO_2^{2+}) - E(nH_2O)$ виявилася такою: $dE = -0.4174$ hartree (4 молекули); $dE = -0.4719$ hartree (5 молекул); $dE = -0.4694$ hartree (6 молекул). Таким чином, комплекс уранілу з п'ятьма молекулами води є найбільш стабільним - це узгоджується з результатами [12,17].

Довжини зв'язків та заряди є такими:

відстань в уранілі: $d(U-O) = 1.719$ \AA; відстань від урану до кисню з молекули води: $d(U-O) = 2.499$ \AA; заряди в уранілі: $qU = 2.33$ $qO = -0.39$.

Молекули води практично не міняють свою геометрію; кут H-O-H = 111.55 градуси (для вільної молекули води) стає рівним 110.67,

відстань O-H = 0.95 \AA стає рівною 0.956 \AA. Заряд $qH = 0.4056$ та $qO = -0.8112$ стають рівними $qH = 0.51$, $qO = -0.931$.

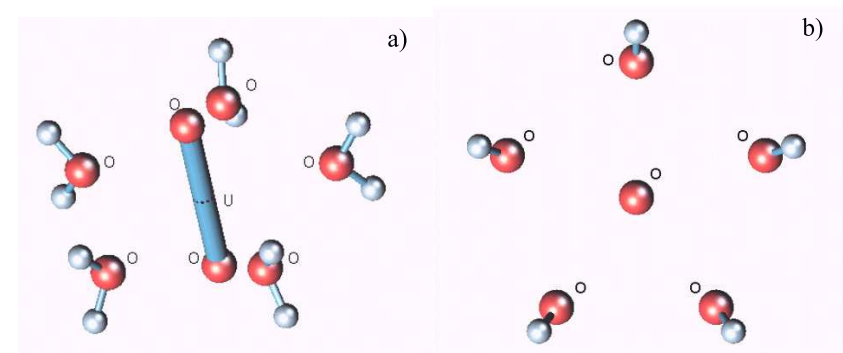


Рис. 1. П'ять молекул води в першій гідратній оболонці навколо уранілу, а) вид збоку, б) вид зверху.

На рис.1 показано комплекс уранілу з п'ятьма молекулами води, отриманий в результаті геометричної оптимізації. Хоча у даній роботі не було враховано решти молекул води (до уваги приймалася лише перша гідратна оболонка), з роботи [12] випливає, що при врахуванні молекул води другої гідратної оболонки присутність в першій гідратній оболонці п'яти молекул води є найвигіднішою, причому це число виявилось таким же при розгляді комплексів з $(PuO_2)^{2+}$, $(PuO_2)^+$, $(NpO_2)^{2+}$, $(NpO_2)^+$ (у роботі [12] накладалися певні обмеження на структуру комплексу, у нас таких обмежень не було). У роботі [13] було враховано вплив води за допомогою метода моделі поляризованого континууму а також вплив тиску та температури (досліджувався мінімум вільної енергії), в результаті виявилось, що знову комплекс з п'ятьма молекулами води є найвигіднішим.

3. Розрахунки: гідроліз

На наступному етапі було розглянуто комплекси уранілу з одною гідроксогрупою та 3,4,5 молекулами води.

В результаті геометричної оптимізації було встановлено, що випадок комплексу з одним OH та 5 молекулами води у першій оболонці не реалізується - молекули води виштовхуються з першої оболонки. Енергія комплексу з трьома молекулами води і одною гідроксогрупою є такою: $E = -503.7389$ hartree, для чотирьох молекул води $E =$

579.76088 hartree. В зв'язку з тим, що енергія комплексу з чотирма молекулами води і одним ОН є менша ніж сума енергії комплексу з трьома молекулами води і одним ОН та енергії вільної молекули води ($E=-75.98536$ hartree), робимо висновок, що комплекс уранілу з чотирма молекулами води і одною гідроксогрупою є найстійкішим. Цей комплекс показано на Рис.2.

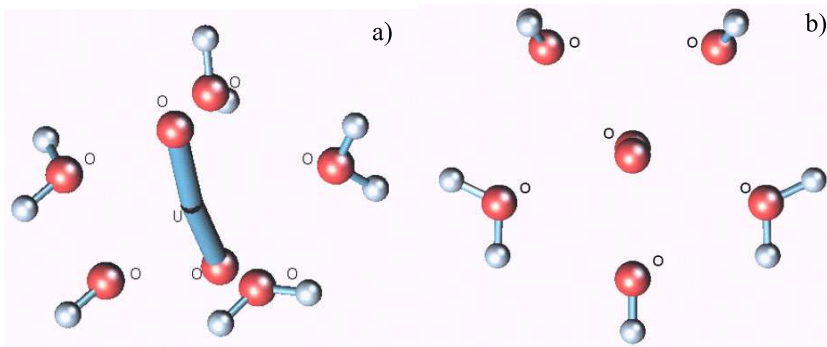


Рис. 2. Чотири молекули води і одна гідроксогрупа навколо уранілу. Площини двох молекул води є перпендикулярні до екваторіальної площини уранілу, площини інших молекул води лежать у екваторіальній площині, а) вид збоку, б) вид зверху.

Виявилось, що при наявності гідроксогрупи структура уранілу вже не є лінійною. Кут O-U-O виявився рівним 170.54 градуси, відстань в уранілі та заряди в уранілі $d(O-U)=1.742$ А; $qO=-0.477$, $qU=2.385$

Відстань від урану до кисню з ОН $d(U-O)=2.139$ А, відстань від урану до кисню з молекули води $d(U-O)=2.514$ А (дві найближчі до ОН молекули води); 2.553 А (решта молекул води). Як і у випадку гідратних оболонок, молекули води майже не міняють своєї геометрії.

Також було розглянуто комплекси уранілу з двома гідроксогрупами та 2,3,4 молекулами води. В результаті геометричної оптимізації було встановлено, що комплекс уранілу з двома гідроксогрупами та чотирма молекулами води не реалізується, тобто молекули води виштовхуються з першої оболонки. Енергія комплексу з двома молекулами води і двома гідроксогрупами є такою: $E=-503.3361$ hartree, для трьох молекул води $E=-579.35185$ hartree. В зв'язку з тим, що енергія комплексу з трьома молекулами води і двома ОН є менша ніж сума енергії комплексу з двома молекулами води і двома ОН та

енергії вільної молекули води ($E=-75.98536$ hartree), робимо висновок, що комплекс уранілу з трьома молекулами води і двома гідроксогрупами є найстійкішим. Цей комплекс показано на Рис.3. Кут O-U-O виявився рівним 177.9 градусів, відстань та заряди в уранілі: $d(O-U)=1.752$ А; $qO=-0.52$, $qU=2.29$

Відстань від урану до кисню з ОН $d(U-O)=2.263$ А та $d(U-O)=2.247$, відстань від урану до кисню з молекули води $d(U-O)=2.521$ А (молекула води, сусідами якої є гідроксогрупи); 2.579А; 2.543 А (дві інші молекули води).

Як і у попередніх випадках, молекули води слабо міняють свою геометрію.

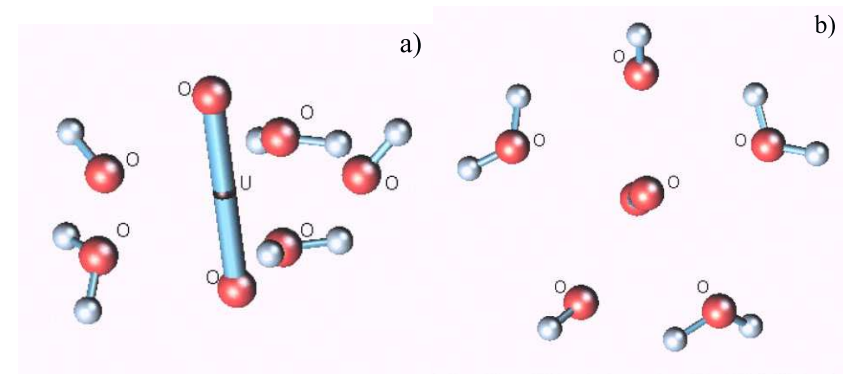


Рис. 3. Дві гідроксогрупи і три молекули води навколо уранілу, а) вид збоку, б) вид зверху.

У цій роботі не розглядалося впливу температури та тиску на гідроліз (бралося $T=0$, $p=0$). У роботі [13] було виявлено, що зміна температури міняє константу рівноваги реакції гідролізу.

4. Висновки

В даній роботі на основі квантово-хімічних розрахунків (ab-initio метод з використанням методу ефективного потенціалу ядра) було розраховано структуру іона уранілу (UO_2^{2+}). Встановлено, що при гідратції видовжується зв'язок в уранілі, заряд на урані збільшується. Для комплексів уранілу з водою було встановлено, що найбільш стійким є комплекс уранілу з п'ятьма молекулами води, розташованими в екваторіальній площині уранілу (до уваги приймалася перша

гідратна оболонка). При розгляді першої стадії гідролізу уранілу було встановлено, що найбільш стійким є комплекс уранілу з чотирма молекулами води і одною гідроксогрупою $(\text{OH})^-$. При розгляді другої стадії гідролізу уранілу було встановлено, що найбільш стійким є комплекс уранілу з трьома молекулами води і двома гідроксогрупами $(\text{OH})^-$. На основі цього робимо висновок, що процес гідролізу уранілу відбувається з поступовим відщепленням іонів воднів від молекул води, які знаходяться в першій гідратній оболонці уранілу.

Література

1. I.R.Yukhnovskii, M.V.Tokarchuk, V.V.Ignatyuk, A.E.Kobryn, I.P.Omelyan, R.I.Zhelem, G.S.Dmytriv, O.L.Ivankiv, Studies on nonequilibrium physico-chemical processes in the system "fuel containing masses-aqueous solutions of radioactive elements", Cond. Mat. Phys., 1997, No 12, pp.63-96
2. А.И.Москвин. Координационная химия актиноидов, Москва, атомиздат, 1975
3. Аналитическая химия элементов. Уран, гл. ред. А.П.Виноградов, Москва, изд. акад. наук СССР, 1962
4. Ю.П.Давыдов. Состояние радионуклидов в растворах, Минск, Наука и техника, 1978
5. К.Келлер. Химия трансурановых элементов, Москва, атомиздат, 1976
6. В.А.Назаренко, В.П.Антонович, Е.М.Невская. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах, Москва, Атомиздат, 1979
7. Л.В.Володько, А.И.Комяк, Д.С.Умрейко. Ураниловые соединения. Минск, изд. БГУ им. В.И.Ленина, 1981.
8. В.А.Глебов. Электронное строение и свойства уранильных соединений. Москва, Энергоатомиздат, 1983.
9. S.Tsushima, A.Suzuki, Ab initio effective core potential study of equatorially coordinated uranyl species: effect of hydration to the calculated properties. Journ. of Mol. Structure (Theochem), 487(1999), pp. 33-38.
10. І.Р.Юхновський, М.В.Токарчук, О.Є.Кобрин, Г.С.Дмитрів, Й.А.Гуменюк, Аналіз хемічних реакцій α -радіолізу, гідролізу та комплексоутворень у лужних розчинах об'єкта "Укриття". Дослідження коефіцієнтів переносу йонів $(\text{UO}_2)^{2+}$, $(\text{PuO}_2)^{2+}$ у водних розчинах, Журн. Фіз. Досл., т.3, №2 (1999) с.224-236
11. И.И.Липилина. Уранил и его соединения, Москва, изд. акад. наук СССР, 1959
12. S.Tsushima, A.Suzuki, Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl and plutonyl, Journ. of Mol. Structure (Theochem), 529(2000), pp. 21-25.
13. S.Tsushima, T.Yang, A.Suzuki, Theoretical Gibbs free energy study on $(\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n)^{2+}$ and its hydrolysis products. Chem. Phys. Let. 334 (2001), pp.365-373
14. I.V.Stasyuk and O.V.Velychko, Configurational model of metal ion complex formation in water solutions, Phys. Chem. Liq., 2000, Vol. 38, pp. 743-757.
15. T.Bryk, M.Druchok, M.F.Holovko and Yu.V.Kalyuzhnyi, A molecular dynamic modeling of the cation hydrolysis // Preprint ICMP-01-03E, Institute for Condensed Matter Physics, Lviv (2001)
16. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.J.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery, J.Comput.Chem. 14, 1347-1363 (1993)
17. T.L.Windus and Z.Zhang, Investigations of actinide system-density functional study of uranyl hydration: structures and binding energies, див. на http://www.emsl.pnl.gov:2080/docs/tms/annual_report1999/1619b-5q.html

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Тарас Степанович Мисакович

ГІДРОЛІЗ ЗА УЧАСТЮ ІОНІВ УРАНІЛУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Роботу отримано 30 листопада 2001 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром ІФКС НАН України

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені