

## СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА В ХИМИИ АКТИНИДОВ

© 2020 г. А. В. Ананьев<sup>а,\*</sup>, В. П. Шилов<sup>б</sup><sup>а</sup> *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а*<sup>б</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4  
\*e-mail: Alexei.ananiev@list.ru*

Получена 20.11.2018; после доработки 20.11.2018; принята к публикации 25.12.2019

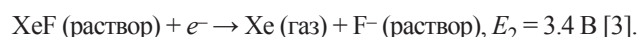
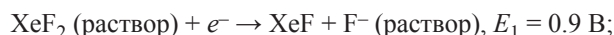
Проведён анализ опубликованных сведений о реакциях  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  и  $\text{XeO}_3$  с ионами урана, нептуния, плутония и америция в водных кислых, карбонатных и щелочных растворах. Рассмотрены и предложены механизмы реакций.

**Ключевые слова:** уран, нептуний, плутоний, америций, дифторид ксенона. перксенат, триоксид ксенона, окислительные реакции, кинетика

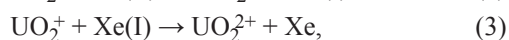
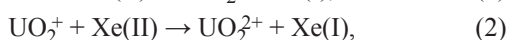
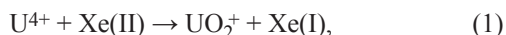
DOI: 10.31857/S0033831120010013

Все соединения ксенона являются сильными окислителями. Некоторые из них были использованы для получения актинидов в высших степенях окисления.

**Дифторид ксенона.** Формальный потенциал пары  $\text{XeF}_2/\text{Xe}$  в кислых растворах составляет 2.2 [1], 2.3 [2] или 2.15 [3].  $\text{XeF}_2$  – двухэлектронный окислитель, причем потенциалы полуреакций имеют значения

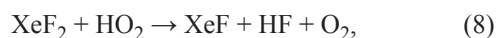
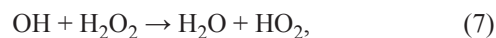
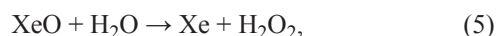
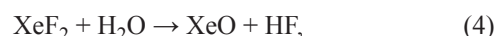


В работе [4] изучено взаимодействие  $\text{XeF}_2$  и U(IV) в замороженном растворе 5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оно сопровождается хемилюминесценцией (ХЛ) электронно-возбужденного иона уранила. Растворы реагентов быстро смешивали в сосуде Дьюара и замораживали жидким азотом. После этого записывали интенсивность ХЛ одновременно с подъёмом температуры. Начальные концентрации  $\text{XeF}_2$  и U(IV) составляли 0.5 ммоль/л. Авторы предложили такую схему реакций:

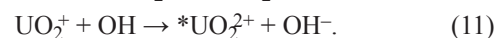


В ряде работ [5–10] было изучено влияние разных факторов на ХЛ замороженных кислых водных растворов  $\text{XeF}_2$  и U(IV). Для объяснения

процесса ХЛ авторы [7] использовали схему гидролитического восстановления  $\text{XeF}_2$ , предложенную в работах [11, 12]:



и ряд реакций между радикалами, а также рассмотрели реакции с участием ионов урана, основные из них – реакции (1)–(3), (10), (11):



Кроме того, имеют место реакции  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ . Эмиттером ХЛ является электронно-возбужденный ион уранила – реакция (11). Почему-то реакции (2) и (3) авторы [7] не учитывали. Неясно, насколько правомерно считать, что в твердых растворах протекают реакции (4)–(9), постулированные для жидких растворов. Добавление к раствору Np(IV) в 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  твердого  $\text{XeF}_2$  или его водного раствора при комнатной температуре приводит к образованию Np(V) и Np(VI) [13]. Реакция вначале идет быстро, затем замедляется. На 1 г-экв нептуния расходуется 0.8 моль  $\text{XeF}_2$ . 20–25-кратный избыток  $\text{XeF}_2$  переводит Np(IV)

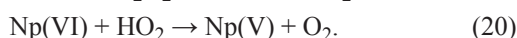
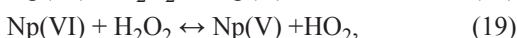
и Np(V) в Np(VI) за 5 мин. Можно полагать, что идут реакции (4)–(9) и



Радикал OH взаимодействует с Np(IV) и Np(V)

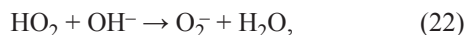
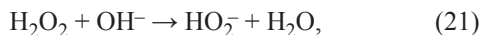


Пероксид водорода участвует в реакциях

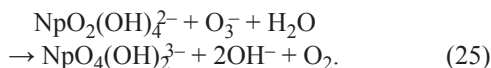


XeF<sub>2</sub> не окисляет Np(VI) до Np(VII) в нейтральной среде, в растворе NaF, боратном буфере (рН 9.18), растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в ацетонитриле [13]. Связано это с высоким окислительным потенциалом пары Np(VII)/(VI), равным 2.2 В при рН 0 [14], и различием в структурах ионов Np(VI) и Np(VII).

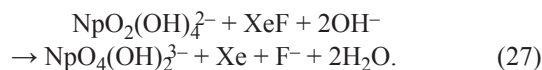
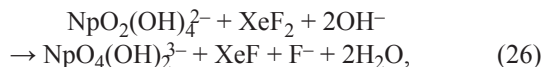
Np(VII) получали действием твердого XeF<sub>2</sub> или его раствора на взвесь гидроксида Np(VI) в растворе KOH (до 3 моль/л) [14] или в растворах 0.01–1.7 моль/л NaOH [13]. Для количественного окисления Np(VI) нужен избыток XeF<sub>2</sub>. В щелочном аэрированном растворе идут реакции (4)–(9) и



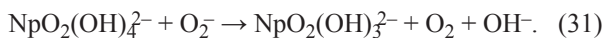
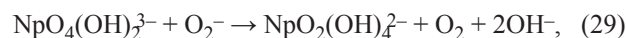
Озонид-ион распадается с образованием O<sub>2</sub><sup>-</sup> и HO<sub>2</sub><sup>-</sup> и окисляет Np(VI)



Дифторид ксенона окисляет Np(VI)



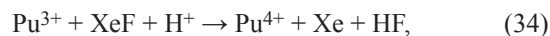
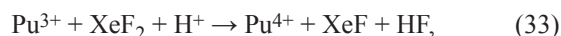
HO<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>-</sup> восстанавливают Np(VII) и Np(VI)



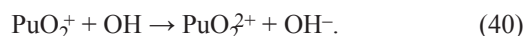
Np(VII) и Np(V) репропорционируют



В работе [13] показано, что Pu(III) в кислом растворе окисляется до Pu(IV) дифторидом ксенона, взятом с 30%-ным избытком по сравнению с эквимольным. Но 15–20 кратный избыток приводит к Pu(VI). Можно считать, что в случае плутония протекают реакции (4)–(9) и



При большом избытке XeF<sub>2</sub> происходит окисление Pu(IV)



Реакция Pu<sup>4+</sup> + XeF<sub>2</sub> маловероятна, так как стандартный потенциал пары PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Pu<sup>4+</sup> равен 1.031 В [15].

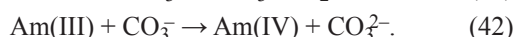
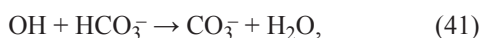
В растворах 0.2–1.2 моль/л NaOH при действии 5–200-кратного избытка XeF<sub>2</sub> на Pu(VI) наблюдалось лишь кратковременное появление Pu(VII). Выход Pu(VII) через 3 мин после внесения XeF<sub>2</sub> составлял 10%. Через 10 мин Pu(VII) исчезал. После добавления XeF<sub>2</sub> к растворам Pu(VII) в 0.5–3 моль/л KOH или NaOH, полученным методом озонирования, наблюдалось быстрое восстановление Pu(VII).

Полное окисление Np(VI) и частичное окисление Pu(VI) вызвано тем, что формальный потенциал пары Np(VII)/(VI) в растворе 1 моль/л NaOH равен 0.58 В, пары Pu(VII)/(VI) в тех же условиях составляет 0.85 В [16] и, весьма вероятно, близок к потенциалу XeF<sub>2</sub>/Xe в щелочной среде.

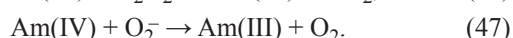
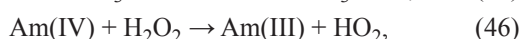
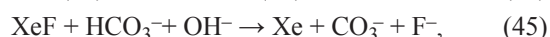
Действие дифторида ксенона на бикарбонатные и карбонатные растворы Am(III) исследовано в работах [17, 18]. При добавлении XeF<sub>2</sub> к раствору Am(III) в 1.5–2.5 моль/л KHCO<sub>3</sub> или 1.5 моль/л KHCO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рН < 11) за время перемешивания образуется Am(IV). Стехиометрический коэффициент Δ[Am(IV)]/Δ[XeF<sub>2</sub>] = 0.23. 10-кратный избыток XeF<sub>2</sub> приводит к полному переходу Am(III) в Am(IV). В растворах с рН выше 10.5 появившийся Am(IV) исчезает в реакции диспропорционирования, скорость кото-

рой резко увеличивается с ростом pH [19]. В растворе 1.5 моль/л  $K_2CO_3$  (pH 12.1), содержащем 0.11 ммоль/л Am(III) и 6 ммоль/л  $XeF_2$ , было окислено 5% америция. В растворах 3.4 и 5.9 моль/л  $K_2CO_3$  америций(IV) не образуется из-за разложения  $XeF_2$ , в растворе образуются газовые пузырьки.

В бикарбонатных и карбонатных растворах идут реакции (4)–(9), (22) и



Не исключено, что имеют место реакции



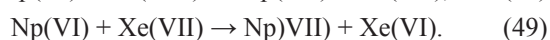
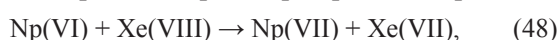
Раствор дифторида ксенона в безводном HF был использован в качестве фторирующего реагента. Взаимодействие его с  $U_3O_8$  привело к получению  $UF_4$  и  $UO_2F_2$  [20].

**Перксенат натрия.** В кислой среде потенциал (стандартный)  $E(H_4XeO_6/XeO_3) = 2.38$  В [21], в щелочном растворе  $E(HXeO_6^{3-}/XeO_3OH^-) = 0.9$  В [22].

Смешивание  $Na_4XeO_6$  и кислых растворов U(IV) вызывает свечение [23], т.е. протекают реакции окисления U(IV) до U(V) и далее до  $UO_2^{2+}$ . Возникающий электронно-возбужденный уранил является источником ХЛ.

Добавление перксената натрия к Np(IV) в насыщенном растворе KF приводит к образованию Np(V) [24].

В щелочных растворах перксенат окисляет Np(VI) до Np(VII). В растворе 1 моль/л KOH, содержащем 0.25 ммоль/л Np(VI) и 1 ммоль/л Xe(VIII), при 70°C время протекания реакции на 50% составило 15 мин. С уменьшением концентрации щелочи скорость окисления Np(VI) увеличилась [25]. Стехиометрия реакции не изучалась. Наиболее вероятно, в растворе протекают реакции

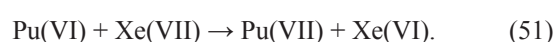
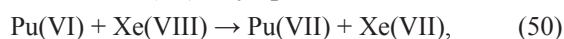


Не исключено, что Xe(VII) окисляет гидроксил-ион. В ходе последующих реакций (23) и (24) возникает озонид-ион, который и окисляет Np(VI)

и распадается с образованием восстановителей –  $HO_2^-$  и  $O_2^-$ .

По-видимому, с уменьшением концентрации щелочи окислительный потенциал перксенат-иона растет быстрее, чем потенциал пары Np(VII)/(VI), что приводит к увеличению разности потенциалов и, как следствие, к ускорению окисления Np(VI).

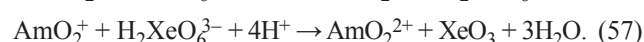
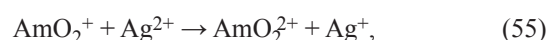
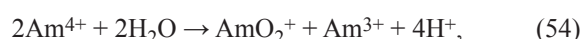
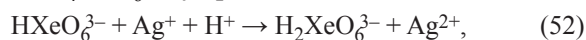
Перксенат не окисляет Pu(VI) в растворе 12 моль/л NaOH, но реагирует с Pu(VI) в растворе 11 моль/л KOH. При содержании перксената 20 ммоль/л и 95°C за 15 мин 25% Pu(VI) перешло в Pu(VII), далее Pu(VII) не накапливался [26]. В случае окисления Pu(VI) идут реакции



По-видимому, примерное равенство потенциалов пар Xe(VIII)/(VII) и Pu(VII)/(VI) не позволяет достичь выхода Pu(VII) близкого к 100%.

В растворе 0.2 моль/л  $HNO_3$  твердый  $Na_4XeO_6$  (10 г/л) в присутствии  $Ag^+$  окисляет Am(III) за 30 с при комнатной температуре до Am(VI) на 99%, но не окисляет кюрий(III) [27].

Перксенат-ион – двухэлектронный окислитель. Потенциал первой полуреакции составляет 2 В, так как перксенат окисляет Ag(I) до Ag(II), а стандартный потенциал пары Ag(II)/(I) равен 1.986 В [21]. Потенциал второй полуреакции близок к 2.7 В. Перксенат не может окислить Am(III) до Am(IV), стандартный потенциал пары  $Am^{4+/3+}$  равен 2.62 В [15]. Поэтому в растворе в присутствии  $Ag^+$  и  $Na_4XeO_6$  идут реакции



Кроме того, перксенат реагирует с водой.

В растворах 12–15 моль/л CsF перксенат окисляет следовые количества Am(III) до Am(V) и Am(VI) на 65%, в том же растворе в присутствии HF окисляет Am(III) на 85 % [28].

В растворе 12 моль/л CsF за счет образования прочных комплексов  $Am^{4+}$  с  $F^-$  и слабых комплек-

сов  $\text{Am}^{3+}$  с  $\text{F}^-$  потенциал пары  $\text{Am(IV)/(III)}$  снижается настолько, что становится возможной реакция



Далее  $\text{Xe(VII)}$  окисляет  $\text{Am(IV)}$  – реакция (59),  $\text{Am(V)}$  участвует в реакциях (56), (57).



Побочные реакции разложения перксената снижают выход  $\text{Am(V)}$  и  $\text{Am(VI)}$ .

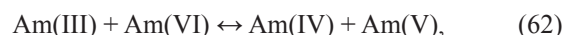
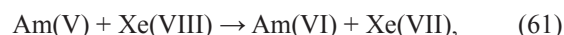
Перксенат окисляет  $\text{Am(III)}$  до  $\text{Am(IV)}$  в подкисленных растворах, содержащих ненасыщенные гетерополисоєдинения (ГПС)  $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  или  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  [29]. Изучено окисление  $\text{Am(III)}$  до  $\text{Am(IV)}$  в растворах минеральных кислот в присутствии ряда ненасыщенных ГПС [30]. При концентрации 0.5 ммоль/л  $\text{Am(III)}$ , 10 ммоль/л  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  и 10 ммоль/л  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  ( $T = 20\text{--}22^\circ\text{C}$ ) выход  $\text{Am(IV)}$  достигает 100 и 90% в растворах 0.05 и 0.25 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и уменьшается по ряду  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  (концентрация 0.1 моль/л). Увеличение концентрации кислот до 0.5 моль/л снижает выход в случае  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  до 76 и 42% соответственно и до 0% в случае  $\text{HCl}$ . Подобные результаты были получены при использовании  $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ ,  $\text{K}_8\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$  и  $\text{K}_9\text{BW}_{11}\text{O}_{39}$ .

Формальный потенциал пары  $\text{Am(IV)/(III)}$  в растворе  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  и 1 моль/л  $\text{H}^+$  равен 1.65 В [31]. Поэтому в растворах ГПС идут реакции (58) и (53).

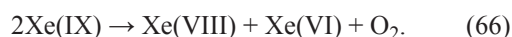
Действие перксената на  $\text{Am(III)}$  в бикарбонатных и карбонатных растворах изучено в работах [17, 32]. В растворе 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  (рН 10), содержащих 0.2 ммоль/л  $\text{Am(III)}$ , после добавления перксената до концентрации 0.1 ммоль/л через 1 мин образуется смесь  $\text{Am(IV)}$ ,  $\text{Am(V)}$  и  $\text{Am(VI)}$ . В опытах с различным добавлением перксената отношение  $\Delta[\text{Am(III)}]/\Delta[\text{Xe(VIII)}]$  колебалось от 0.3 до 0.7. 30-кратный избыток перксената переводит весь  $\text{Am(III)}$  в  $\text{Am(VI)}$ . Подобная картина наблюдалась в растворах 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3$  (рН 8.4–8.6) и 1.5 моль/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В растворах 5.9 моль/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$  после добавления сухого перксената натрия образуются газовые пузырьки,  $\text{Am(III)}$  не окисляется.

Перксенат-ион неустойчив в карбонатных растворах. В разбавленном растворе скорость разложения перксената невысокая. Низкий стехио-

метрический коэффициент свидетельствует об исчезновении перксената в побочных реакциях. О механизме взаимодействия  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  и  $\text{Am(III)}$  авторы работы [32] высказали следующее предположение. Если бы имело место окисление карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-} + \text{Xe(VIII)} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{Xe(VII)}$ , то последующая реакция  $\text{Am(III)} + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{Am(IV)} + \text{CO}_3^{2-}$  привела бы только к  $\text{Am(IV)}$ , что наблюдается при фотохимическом окислении  $\text{Am(III)}$  в присутствии  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  (рН 8.5–10.5). Появление  $\text{Am(V)}$  в растворах, где  $\text{Am(IV)}$  диспропорционирует весьма медленно, свидетельствует о том, что окислителем мог быть  $\text{Xe(VIII)}$  или  $\text{Xe(VII)}$ , например, в результате переноса атома кислорода:



Не исключено, что  $\text{Xe(VII)}$  может окислить ионы америция(III–V). Кроме того, он участвует в реакциях [33]



Взаимодействие между ионами америция и перксената может происходить и по одноэлектронному механизму – реакции (58) и (67):

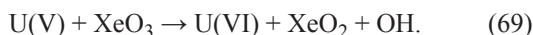
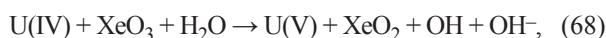


При добавлении  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$  к  $\text{Am(IV)}$  в растворе 1.5 моль/л  $\text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  появлялся  $\text{Am(V)}$  и  $\text{Am(VI)}$ . Можно сделать вывод, что реакции (63) и (67) происходят, но отдать предпочтение одной из них не представляется возможным.

Перксенат-ион может выступать в качестве комплексообразующего реагента по отношению к ионам актинидов и способен вытеснять карбонат-ионы. Были синтезированы  $\text{Am}_4(\text{XeO}_6)_3 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$  [34],  $\text{K}_4\text{Th}(\text{XeO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{10}(\text{UO}_2)_3(\text{XeO}_6)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $3(\text{UO}_2)_2\text{XeO}_6 \cdot 5\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [35], осадок  $\text{Np(VI)}$ , где соотношение  $\text{Np} : \text{Xe} = 1 : 1.25$ , и осадок с отношением  $\text{Np} : \text{Xe} = 1 : 1.03$ , а также осадок  $\text{Pu(VI)}$ , имеющий соотношение  $\text{Pu} : \text{Xe}$ , близкое к полученному для  $\text{Np(VI)}$  [35], и соединение состава  $\text{Am} : \text{Xe} = 1.25$  [36].

**Триоксид ксенона.** Формальный потенциал пары  $\text{XeO}_3/\text{Xe}$  в кислом растворе равен  $2.10 \pm 0.01$  В; в щелочной среде потенциал пары  $\text{XeO}_3\text{OH}^-/\text{Xe}$  составляет  $1.24 \pm 0.01$  В [37].

Смешивание растворов  $\text{XeO}_3$  и кислых растворов  $\text{U(IV)}$  вызывает свечение [23]. Имеет место реакция окисления  $\text{U(IV)}$  до электронно-возбужденного  $\text{U(VI)}$ , который является источником ХЛ. Более подробно реакция исследована в работах [38–41]. Установлено, что в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  на 1 моль  $\text{XeO}_3$  расходуется 3.07 моля  $\text{U(IV)}$  [39]. Отсюда следует, что в растворе протекают реакции (68), (10), (11) и (69) [40]



Кинетика последней реакции изучена в работе [42]. В растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  при 298 К бимолекулярная константа скорости  $k = (6.83 \pm 0.09) \times 10^2$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>, в то время как для реакции (68) в 0.2 моль/л  $\text{HClO}_4$   $k = 26.6$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>. Реакция (69) представлена более подробно, также рассмотрены последующие реакции



Вполне вероятно, что имеет место реакция



Далее, как и предлагают авторы работы [42],

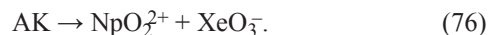


Окисление  $\text{U(IV)}$  триоксидом ксенона протекает и в замороженных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [41]. Эта реакция может быть использована для определения малых количеств  $\text{U(IV)}$  [39].

В кислых растворах при комнатной температуре  $\text{XeO}_3$  не реагирует с  $\text{Np(V)}$ . Возможно, это связано с тем, что потенциал первой стадии восстановления  $\text{XeO}_3$ , т.е. пары  $\text{XeO}_3/\text{XeO}_3^-$  ниже 1 В, в то время как стандартный потенциал пары  $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+$  равен 1.159 В [15]. Реакция между  $\text{Np(V)}$  и  $\text{XeO}_3$  становится возможной при температуре выше 80°C [43]. В растворе 0.5–1.4 моль/л  $\text{HClO}_4$  скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}][\text{XeO}_3],$$

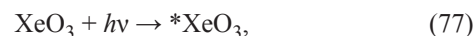
где  $k = 4.55 \times 10^{-3}$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup> в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  при 92°C. Энергия активации составляет около 92 кДж/моль. В результате термической активации возникает активированный комплекс (АК), который образуется без участия ионов  $\text{H}^+$ .



Затем идут реакции (70), (72) и (17).  $\text{XeO}_2$  не участвует в окислении  $\text{Np(V)}$ , как это было обнаружено при  $\gamma$ -радиолизе  $\text{Np(V)}$  в растворе  $\text{HClO}_4$ , содержащем  $\text{XeO}_3$ .

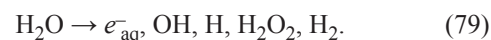
Примеси  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  ускоряют окисление  $\text{Np(V)}$  триоксидом ксенона [43]. Наиболее вероятно, что этому способствует образование комплексов катионов с  $\text{XeO}_3$ . Прочность комплекса зависит от заряда катиона,  $\text{NpO}_2^+$  не образует, а  $\text{Np}^{4+}$  образует комплекс с  $\text{XeO}_3$ , что наблюдали спектрофотометрически в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

Протекание реакции  $\text{Np(V)}$  с  $\text{XeO}_3$  возможно при 60°C в результате действия ультрафиолетового света [44]:



Далее реакция (76) и все последующие.

При действии  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения на водные растворы протекает реакция



Обычно принято рассматривать реакции восстановления  $\text{Np(VI)}$ , происходящие при радиолизе растворов. Однако, если в раствор  $\text{Np(V)}$  внести акцептор для гидратированного электрона или атома  $\text{H}$ , то можно наблюдать окисление  $\text{Np(V)}$ .

Облучение  $\text{Np(V)}$   $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  проводили в растворах с  $\text{pH} < 1$  в присутствии  $\text{XeO}_3$  [45].  $\text{Np(V)}$  необратимо окисляется до  $\text{Np(VI)}$ . Выход окисления  $G[-\text{Np(V)}]$  в растворах 0.1 и 1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  зависит от начальной концентрации  $\text{XeO}_3$ . С увеличением её от 1 до 20 ммоль/л  $G[-\text{Np(V)}]$  возрастает от 0.633 до 1.402 и 1.485 мкмоль/Дж соответственно для 1 и 4.7 ммоль/л  $\text{Np(V)}$  в 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

Под действием  $\gamma$ -квантов в аэрированном растворе идут реакции





Триоксид ксенона реагирует с продуктами радиолиза воды следующим образом – реакции (84), (85) и (72), (17)



$\text{XeO}_3$  окисляет пероксид водорода,  $\text{XeO}_2$  распадается



В присутствии 1 ммоль/л  $\text{XeO}_3$  пероксид водорода реагирует с  $\text{XeO}_3$  или с промежуточными продуктами и не влияет на окисление  $\text{Np(V)}$ . В этом случае

$G[-\text{Np(V)}] = G(\text{OH}) + G(\text{H}) + G(e_{\text{aq}}^-) = 0.685$  мкмоль/Дж, так как выходы  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворах с рН 0–2 равны соответственно 0.317, 0.306, 0.062 и 0.083 мкмоль/Дж [46]. Рассчитанное значение практически совпадает с экспериментальной величиной выхода.

Можно предположить, что высокий выход окисления  $\text{Np(V)}$  связан с системой  $\text{XeO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ . И без облучения эта система должна проявлять окислительные свойства по отношению к  $\text{Np(V)}$ .

В работе [47] к растворам 0.1 и 1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$ , содержащим 2 ммоль/л  $\text{Np(V)}$  и 21 ммоль/л  $\text{XeO}_3$ , при 23°C добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  реакция заканчивалась за 1 мин, в растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4$  – за несколько минут. Стехиометрический коэффициент  $n = \Delta[\text{Np(V)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$  равен 0.25–0.27 и 0.34–0.41 соответственно в 0.1 и 1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$ . Хотя в системе образуются частицы, окисляющие  $\text{Np(V)}$ , цепной процесс не возникает.

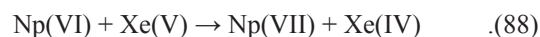
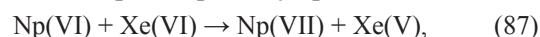
Возможная причина высоких выходов окисления  $\text{Np(V)}$  при сравнительно больших концентрациях  $\text{XeO}_3$  – образование в таких растворах возбужденных молекул  $^*\text{XeO}_3$  в результате взаимодействия  $\text{XeO}_3$  с электронами недовозбуждения. Молекула  $^*\text{XeO}_3$  способна окислить 2 иона  $\text{Np(V)}$  [45].

В щелочных растворах  $\text{XeO}_3$  реагирует с  $\text{Np(VI)}$  более энергично, чем перксенат [25]. Добавление к раствору 0.25 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  в 1 моль/л  $\text{KOH}$  триоксида ксенона до концентрации 5 ммоль/л уже при комнатной температуре вызывает появ-

ление зеленой окраски, характерной для  $\text{Np(VII)}$ . Реакция продолжается более 3 ч. В растворе 1 моль/л  $\text{KOH}$ , содержащем 0.25 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  и 2.5 ммоль/л  $\text{XeO}_3$ , при 50°C время половинного окисления  $\text{Np(VI)}$  составляет 5 мин, при 70°C – около 1 мин. Снижение концентрации щелочи до 0.25 моль/л замедляет реакцию.

В растворе 10–11 моль/л  $\text{KOH}$ , содержащем по 2 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{XeO}_3$ , при 20°C время половинного окисления составляет около 30 мин, отмечается выделение газовых пузырьков [2].

В щелочных растворах идут реакции



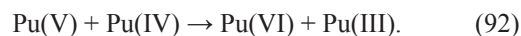
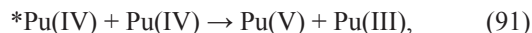
$\text{XeO}_3$  окисляет  $\text{Pu(III)}$  в хлорнокислых растворах до  $\text{Pu(IV)}$  [48, 49]. В растворе 0.5 моль/л  $\text{HClO}_4$  появляется  $\text{Pu(VI)}$ . При ионной силе 2.0 моль/л и в диапазоне концентраций 0.5–2.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  скорость реакции передается соотношением

$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k[\text{Pu(III)}][\text{XeO}_3],$$

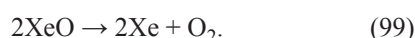
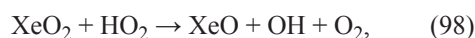
где  $k = 1.8 \times 10^{-2}$  моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>,  $T = 30^\circ\text{C}$ . Скорость реакции не зависит от  $[\text{H}^+]$ . Стехиометрия реакции не изучена, но сделаны предположения о механизме реакции. Рассмотрено двух- и одноэлектронное окисление  $\text{Pu(III)}$  соответственно до  $\text{PuO}_2^+$  и  $\text{Pu}^{4+}$ . Из экспериментальных данных вытекает, что первый механизм маловероятен. Мы считаем, что имеют место реакции



И далее реакции (70), (72), (35). Незначительное окисление  $\text{Pu(IV)}$  в растворе 0.5 моль/л  $\text{HClO}_4$  вероятно вызвано тем, что возникший в реакции (35)  $\text{Pu(IV)}$  обладает избыточной энергией [ $^*\text{Pu(IV)}$ ] и поэтому способен диспропорционировать



$\text{XeO}_3$  окисляет  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(VI)}$  в растворе 3.9 моль/л  $\text{HClO}_4$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  [50]. В растворе, содержащем 3–3.5 ммоль/л  $\text{Pu(IV)}$ , 3.85 ммоль/л  $\text{XeO}_3$  и 0.4–1.5 ммоль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при 22–23°C период протекания реакции на 50% равен 190 мин. Стехиометрический коэффициент  $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ . По оценке,  $\Delta[\text{Pu(VI)}] = \Delta[\text{XeO}_3] = 1$ . Предполагается следующая цепочка реакций:



Далее реакции (37) и диспропорционирования Pu(V):



Взаимодействие XeO<sub>3</sub> и Pu(VI) в крепких щелочных растворах приводит к появлению Pu(VII) [26]. Авторы указанной работы считают, что в щелочном растворе XeO<sub>3</sub> диспропорционирует, образуя Xe(VIII) и Xe(IV). Перксенат окисляет Pu(VI).

Триоксид ксенона в миллимолярных концентрациях оказался инертным по отношению к Am(III) в водных растворах бикарбоната и карбоната калия. Для его активации было использовано УФ облучение ртутной или ксеноновой лампой [17]. Под действием УФ света в растворе 1.5 моль/л KHCO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в присутствии XeO<sub>3</sub> 0.05–2 ммоль/л Am(III) переходит в Am(IV). Скорость окисления увеличивается с ростом концентрации XeO<sub>3</sub> и мало зависит от состава раствора. В 1.5–3 моль/л K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, содержащих XeO<sub>3</sub>, происходит фотохимическое окисление Am(III) до Am(VI).

Таким образом, соединения ксенона – дифторид, перксенат и триоксид – оказались эффективными реагентами для получения ионов урана, нептуния, плутония и америция в высших степенях окисления в кислых, карбонатных и щелочных растворах. Остается ещё ряд проблем. Было бы интересно изучить влияние заряда на комплексообразование XeO<sub>3</sub> с катионами актиноидов – PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup>, Np<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup>. Ждут исследования фотохимические и радиационно-химические реакции актиноидов в присутствии XeO<sub>3</sub> в разных водных и неводных средах.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Appelman E.H., Malm J.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, N 11. P. 2297.
2. *Климов В.Д., Прусаков В.Н., Соколов В.Б.* // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 5. С. 725.
3. *Гончаров А.А., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П.* // ЖФХ. 1979. Т. 53, № 10. С. 2685.
4. *Казаков В.П., Паршин Г.С., Гусев Ю.К. и др.* // ДАН СССР. 1978. Т. 239, № 6. С. 1397.
5. *Климина С.Н., Мамыкин А.В., Казаков В.П.* // Докл. АН. 2003. Т. 392, № 5. С. 638.
6. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 4. С. 338.
7. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 513.
8. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 105.
9. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 313.
10. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 320.
11. *Appelman E.H.* // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10, N 9. P. 1881.
12. *Гончаров А.А., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П.* // ЖФХ. 1981. Т. 55, № 7. С. 1633–1648.
13. *Гусев Ю.К., Перетрухин В.Ф., Шилов В.П., Курин И.С.* // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 6. С. 888.
14. *Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 121.
15. *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. 2113.
16. *Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П. и др.* Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
17. *Юсов А.Б., Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 3. С. 953.
18. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1994. Т. 36, N 5. С. 396.
19. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 5. С. 61.
20. *Burns R.C., Macleod I.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. Vol. 39, N 10. P. 1237–1239.
21. *Bratsch S.G.* // J. Phys. Chem. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1.
22. *Appelman E.H., Malm J.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, N 11. P. 2141.
23. *Казаков В.П., Гусев Ю.К., Паршин Г.С., Хамидуллина Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 4. С. 2634.

24. *Thalmayer X., Cohen D., Lanthanide/Actinide Chemistry.* Washington, D.C.: Am. Chem. Soc. Publ., 1967. P. 256.
25. *Спицын В.И., Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Гельман А.Д.* // ДАН СССР. 1968. Т. 181, № 1. С. 128.
26. *Комков Ю.А., Крот Н.Н., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 625.
27. *Holcomb H.R.* // Anal. Chem. 1965. Vol. 37, N 3. P. 415.
28. *Holcomb H.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, N 12. P. 2885.
29. *Сапрыкин А.С., Шилов В.П., Спицын В.И., Крот Н.Н.* // ДАН СССР. 1976. Т. 226, № 4. С. 853.
30. *Маликов Д.А., Милюкова М.С., Кузовкина В.Е., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 131.
31. *Баранов А.А., Симакин Г.А., Косяков В.Н. и др.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 1. С. 123.
32. *Ананьев А.В., Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 3. С. 247.
33. *Kläning U.K., Sehested K., Wolff T., Appelman E.H.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. Part I. 1982. Vol. 78, N 5. P. 1539.
34. *Marcus Y., Cohen D.* // Inorg Chem. 1966. Vol. 5, N 10. P. 1740.
35. *Гусев Ю.К., Мефодьева М.П., Курин И.С.* // Радиохимия. 1973. Т. 15, N 6. С. 801–804.
36. *Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 441.
37. *O'Hare P.A.G., Johnson G.K., Appelman E.H.* // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9, N 2. P. 332.
38. *Лотник С.В., Паришин Г.С., Климов В.Д., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, N 6. С. 892.
39. *Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Гусев Ю.К., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, N 1. С. 92.
40. *Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П.* // Докл. АН. 1993. Т. 329, № 4. С. 465.
41. *Лотник С.В., Хамидуллина Л.А., Казаков В.П.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 2. С. 198.
42. *Караваев А.Д., Казаков В.П.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 570.
43. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 456.
44. *Cleveland J.M., Werkema G.J.* // Nature. 1967. Vol. 215, N 5102. P. 732.
45. *Шилов В.П., Гусев Ю.К., Пикаев А.К., Степанова Е.С., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 611.
46. *Харт Э., Анбар М.* Гидратированный электрон / Пер. с англ. под ред. А. К. Пикаева. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
47. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1978. Т. 21, № 3. С. 449.
48. *Cleveland J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. Vol. 87, No 8. P. 1816.
49. *Cleveland J.M.* // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 7. P. 1302.
50. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 211.