

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЗОНА С АКТИНИДАМИ И ЛАНТАНИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. В. П. Шилов\*, Б. Г. Ершов\*\*

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

Получена 21.05.2019, после доработки 12.08.2019, принята к публикации 13.08.2019

Рассмотрены особенности взаимодействия  $O_3$  в водных средах с  $f$ -элементами в широком диапазоне pH. В нейтральных растворах  $O_3$  отщепляет атом O, который становится началом цепного процесса разложения  $O_3$ . Анионы  $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $OH^-$  инициируют разложение, образуя комплексы с  $O_3$ . Продуктами последующих превращений являются OH,  $HO_2$ ,  $HO_3$  и  $H_2O_2$ . Фосфат- и карбонат-ионы и  $HNO_3$  реагируют с OH-радикалами и блокируют цепной процесс. Образующаяся из  $HNO_3$  пероксизотистая кислота выступает и окислителем, и в результате гидролиза восстановителем. В растворах 1 моль/л  $NaHCO_3$  или  $Na_2CO_3$  озон образует комплекс с  $CO_3^{2-}$ , устойчивость его возрастает. В щелочной среде  $O_3$  превращается в  $O_3^-$ , но при высокой концентрации  $O_3$  в газовой фазе в щелочном растворе образуются восстановители. Проанализированы реакции  $O_3$  с ионами Ce, U, Np, Pu, Am, Bk. Реакции протекают через предварительное образование катионами анионных комплексов и затем комплексов с  $O_3$ . По оценке, константа образования комплекса Pu(IV) с  $O_3$  в растворе 4 моль/л  $HNO_3$  составляет  $4.5 \times 10^5$  л/моль. U(IV) и Pu(III) в растворе  $HClO_4$ , Np(IV) и Pu(IV) в растворе  $HNO_3$ , Np(IV) и Am(III) в растворе  $NaHCO_3$  окисляются озоном с переносом атома O; Ce(III) и Bk(III) в растворе  $HNO_3$ , U(IV) и Am(III) в растворе гетерополианионов, Np(IV, V) в растворе  $Na_2CO_3$ , Np(V, VI), Pu(V, VI) и Am(V, VI) в щелочных средах окисляются с переносом заряда к  $O_3$  или  $O_3^-$ .

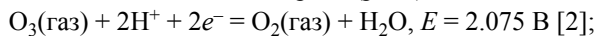
**Ключевые слова:** озон, водные растворы, кислоты, щелочные и карбонатные среды, лантаниды, актиниды, высшие состояния окисления

**DOI:** 10.31857/S0033831120040012

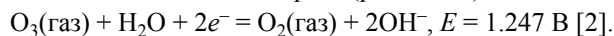
Озон является сильным и к тому же бессолевым окислителем, поэтому он используется в научных исследованиях и промышленных технологиях. В частности, он применяется для получения соединений химических элементов в высших степенях окисления. Реакциям озона с  $d$ - и  $f$ -элементами посвящен обзор [1]. Однако в обзоре рассмотрены далеко не все реакции  $f$ -элементов с озоном. В данном сообщении основное внимание уделено особенностям взаимодействия озона, в первую очередь с актинидами, а также лантанидами в водных кислых, нейтральных, карбонатных и щелочных растворах.

Стандартный окислительный потенциал озона:

в кислой среде (pH 0)

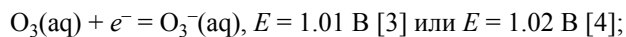


в щелочной среде (pH 13.996)

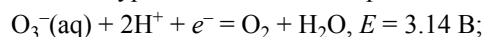


Озон – двухэлектронный окислитель. Стандартные потенциалы полуреакций:

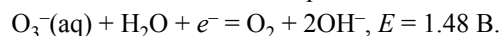
полуреакция 1



полуреакция 2 в кислой среде



в щелочной среде



Стандартный потенциал пары  $O_3/O_2$  превышает потенциал выделения  $O_2$  из воды  $\{E^0(O_2, H^+/H_2O) = 1.229 \text{ В и } E^0(O_2/OH^-) = 0.401 \text{ В [2]}\}$ , поэтому озон неустойчив в водных средах, скорость разложения его зависит от состава раствора.

В водных растворах озон имеет полосу поглощения с максимумом при 260 нм, озонид-ион поглощает при 430 нм. Эти полосы чаще всего используются при изучении реакций с участием озона.

В чистой воде и водных растворах с минимальным содержанием солей в диапазоне pH 1–8 кинетика разложения озона исследована в работе [5]. Скорость убыли  $O_3$  в растворах с pH выше 3 передается уравнением

$$-d[O_3]/dt = k[O_3]^2[OH^-]^{0.5}$$

Авторы рассматривают цепной механизм исчезновения  $O_3$ , начинающийся с реакции



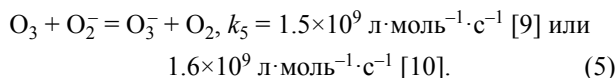
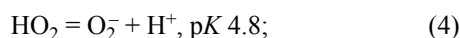
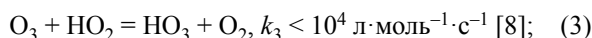
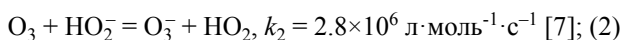
Однако они не приводят реакции, которая могла бы стать лимитирующей стадией, чему соответствовало бы эмпирическое уравнение скорости. В работе [6], посвященной влиянию  $NO_3^-$  на устойчивость  $O_3$  в растворе с pH 4.5, показано, что распад  $O_3$  происходит в соответствии с уравнением

$$-d[O_3]/dt = k_0[O_3],$$

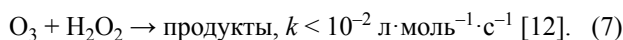
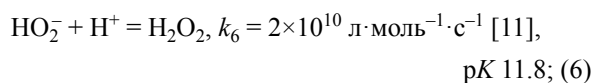
причем в чистой воде  $k_0 = 2.9 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Необходимо отметить, что в реакции (1) происходит перенос атома O, т.е.  $O_3$  замещает молекулу  $H_2O$  в гидратной оболочке иона  $OH^-$ , реакция протекает внутрисферно.

Чтобы имел место цепной механизм разложения озона, вслед за реакцией (1) должны идти реакции

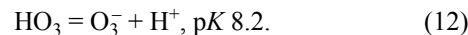
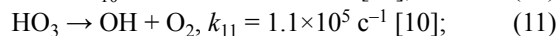
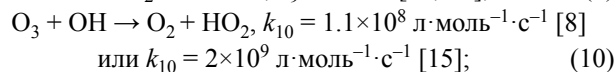
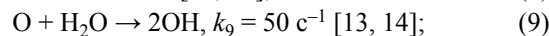
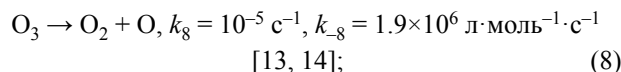


Но кроме того протекают реакции



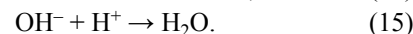
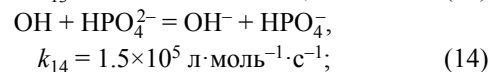
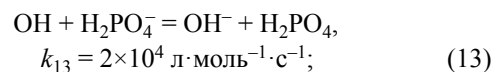
В растворе с pH 4.5, содержащем  $10^{-4}$  моль/л  $O_3$ , скорость реакции (2)  $V_2 = 2.8 \times 10^6 [O_3][HO_2^-] = 2.8 \times 10^2 [HO_2^-] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а скорость реакции (6)  $V_6 = 2 \times 10^{10} [H^+][HO_2^-] = 2 \times 10^{10} \times 10^{-4.5} [HO_2^-] = 6 \times 10^5 [HO_2^-] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Видно, что реакция (2) подавлена, цепной процесс невозможен. Если разложение происходит через реакцию (1), то должно выполняться соотношение  $k_0 = k_1[OH^-]$ . Анализ публикации, выполненный ниже, показал, что  $k_1 = 170 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , поэтому в растворе с pH 4.5  $k_0 = k_1[OH^-] = 170 \times 10^{-9.5} = 5 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ , что явно ниже экспериментального значения.

Разложение озона может инициироваться реакциями (8)–(10) и (3)



Некоторые анионы ускоряют разложение  $O_3$ . Например, в растворах  $NaNO_3$  (0–3.5 моль/л) с pH 4.5 распад озона протекает по закону скорости первого порядка, константа скорости  $k = k_0 + 3.5 \times 10^{-4} [NO_3^-]$  при 20°C [6]. Предполагается, что озон разлагается в двух процессах с участием свободной воды и воды, связанной с  $NO_3^-$  в гидратной сфере иона.

Фосфат-ионы ингибируют разложение озона [16]. Судя по рис. 1 этой работы, в воде с pH 4.4 и 20°C время исчезновения 50% озона  $\tau_{1/2}$  составляет около 30 мин, а в растворе, содержащем 250 ммоль/л  $NaH_2PO_4$ , при том же pH  $\tau_{1/2} = 133$  мин. Отмечается, что гидро- и дигидрофосфат-ионы реагируют с гидроксильными радикалами [17]



Основными реакциями исчезновения образующихся фосфатных радикалов является их взаимодействие с  $H_2O_2$  и их рекомбинация.

В растворах  $H_2SO_4$  скорость разложения озона соответствует первому порядку реакции [18]. Причем с ростом концентрации  $H_2SO_4$  константа скорости  $k_0$  уменьшается, достигая  $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  в растворе 1.4 моль/л  $H_2SO_4$ , затем увеличивается с повышением содержания кислоты. Предполагается образование протонированного озона [18]. Разложение озона ускоряется также в растворах фосфорной кислоты [18]. Но при исследовании растворимости и разложения озона в растворах серной и хлорной кислот установлено, что озон не образует протонированной формы [19].

Поведение озона в растворах  $HNO_3$  изучено в работе [20]. Распад  $O_3$  в растворах 0.1–11 моль/л  $HNO_3$  при 25–80°C имеет порядок по озону 3/2. В

растворах с  $[\text{HNO}_3] > 0.1$  моль/л увеличение концентрации кислоты замедляет процесс распада озона. Из рис. 3 работы [20] следует, что при  $40^\circ\text{C}$  в растворе 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  время превращения  $\text{O}_3$  на 50%,  $\tau_{1/2}$ , составляет 1600 мин, в то время как в чистой воде при pH 4.4  $\tau_{1/2} = 30$  мин.

Авторы работы [20] предполагают, что взаимодействие озона с молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к двум радикалам  $\text{OH}$ , радикалы инициируют цепной процесс. По существу, это реакции (8) и (9). Рассматривая различные реакции с участием  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  авторы не учитывают реакции  $\text{OH}$  с  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{HNO}_3$ , которые приводят к появлению пероксиазотистой кислоты, что было показано в работе [21]. Благодаря образованию пероксиазотистой кислоты обрывается цепь, но эта кислота, с одной стороны, выступает в качестве окислителя, а с другой – из-за гидролиза является источником восстановителей.

В растворах с pH выше 5 разложение озона ускоряется с ростом pH. Кинетика распада была изучена в нескольких работах методом остановленной струи. При смешивании водного раствора  $\text{O}_3$  с раствором 0.01 моль/л  $\text{NaOH}$  ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) скорость исчезновения  $\text{O}_3$  описывается выражением [22]

$$-d[\text{O}_3]/dt = k[\text{O}_3][\text{OH}^-].$$

Здесь  $k = 540 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

В растворе 0.01 моль/л  $\text{NaOH}$  протекают реакции (1), (2), (4) и (5). В этих условиях  $\text{H}_2\text{O}_2$  существует преимущественно в виде  $\text{HO}_2^-$ , так как для реакции (6)  $pK = 11.8$ . Скорость разложения  $\text{O}_3$  передается уравнением

$$-d[\text{O}_3]/dt = k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-] + k_2[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] + k_5[\text{O}_3][\text{O}_2^-] = 3k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-],$$

так как в стационарном состоянии

$$k_1[\text{O}_3][\text{OH}^-] = k_2[\text{O}_3][\text{HO}_2^-] = k_5[\text{O}_3][\text{O}_2^-].$$

Отсюда  $k_1 = k/3 = 180 \pm 20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В той же работе [22] измерили константу скорости накопления  $\text{O}_3^-$ , равную  $115 \pm 20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Из 3 молекул  $\text{O}_3$  образуются 2 ион-радикала  $\text{O}_3^-$ , поэтому скорость накопления  $\text{O}_3^-$  в 1.5 раза ниже скорости исчезновения  $\text{O}_3$ . Отсюда  $k_1 = 1.5 \times 115 = 172 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

В растворах с pH 7–13.5 ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) кинетическое уравнение разложения озона имеет вид [23]

$$-d[\text{O}_3]/dt = 14[\text{O}_3][\text{OH}^-]^{0.5} + 150[\text{O}_3][\text{OH}^-].$$

Механизм авторы не рассматривают.

Несколько иное кинетическое уравнение, описывающее разложение озона, предложено в работе [24]

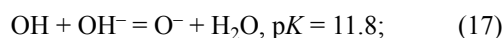
$$-d[\text{O}_3]/dt = k_{\text{эфф}(1)}[\text{O}_3] + k_{\text{эфф}(2)}[\text{O}_3]^2,$$

где  $k_{\text{эфф}}$  – эффективная константа.

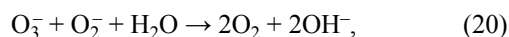
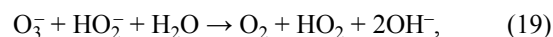
При начальных условиях  $[\text{OH}^-] = 7.17 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$  и  $[\text{O}_3] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$   $k_{\text{эфф}(1)} = 1.26 \text{ с}^{-1}$  и  $k_{\text{эфф}(2)} = 6 \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Отсюда  $k_1 = k_{\text{эфф}(1)}/[\text{OH}^-] = 176 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Наконец, было показано, что в растворе 0.5 моль/л  $\text{NaClO}_4$   $k_1 = 173 \pm 9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [25].

В растворе с pH выше 8 в результате реакций (2), (5) и (12) образуется  $\text{O}_3^-$ . Кинетика распада озонид-иона изучена во многих работах. В большинстве из них рассматривались слабощелочные растворы. Проследить за процессом разложения в широком диапазоне концентраций  $\text{NaOH}$  можно, если использовать результаты работы [26], в которой исследовались образование и скорость разрушения озонид-иона, полученного методом импульсного фотолиза пероксида водорода ( $1.3 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$ ) в водных щелочных растворах ( $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ). При фотолизе идут реакции



Исчезновение  $\text{O}_3^-$  происходило по закону скорости первого порядка и включало три реакции: две – взаимодействие  $\text{O}_3^-$  с  $\text{HO}_2^-$  и  $\text{O}_2^-$ :



и третья – собственно распад  $\text{O}_3^-$ . Скорость исчезновения  $\text{O}_3^-$  выражается уравнением

$$-d[\text{O}_3^-]/dt = k'[\text{O}_3^-],$$

где  $k'$  – константа скорости первого порядка, при постоянном давлении  $\text{O}_2$  она увеличивается с ростом  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  и уменьшением концентрации  $\text{NaOH}$ , т.е.

$$k' = k(\text{O}_3^-) + k_{19}[\text{HO}_2^-] + k_{20}[\text{O}_2^-].$$

Здесь  $k(\text{O}_3^-)$  – константа скорости первого порядка для распада  $\text{O}_3^-$ .

Реакции (19) и (20) весьма похожи, и бимолекулярные константы скорости должны быть примерно равны. Учитывая, что  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  выше  $[\text{O}_2^-]$ ,

скорость реакции (19) должна быть больше скорости реакции (20). Из-за этого будет накапливаться  $O_2^-$ . По мере протекания реакции скорость не будет уменьшаться, будет изменяться порядок реакции (отклонение от первого в сторону нулевого). Но первый порядок сохраняется. Отсюда вывод:  $k_{20} > k_{19}$  из-за того, что в результате реакции (19) возникает возбужденный ион-радикал  $O_2^-$ . Поэтому

$$k' = k(O_3^-) + 2k_{19}[HO_2^-].$$

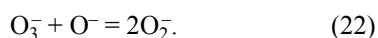
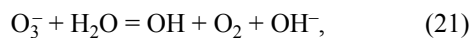
Если экстраполировать  $k'$  на нулевую концентрацию  $H_2O_2$  (давление  $O_2$  0.2 атм), то можно оценить  $k(O_3^-)$  и по соотношению  $0.5(k' - k(O_3^-))/[HO_2^-]$  при определенной концентрации  $H_2O_2$  найти  $k_{19}$ . Результаты расчетов приведены ниже.

|                                                |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| [NaOH],<br>моль/л                              | 9.5                | 4.75               | 0.95               | 0.0476             | 0.0095             | pH<br>10.8         |
| $k(O_3^-)$ , $c^{-1}$                          | 2                  | 40                 | 80                 | 160                | 650                | 1100               |
| $k_{19}$ ,<br>$л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ | $3.24 \times 10^3$ | $1.17 \times 10^5$ | $5.68 \times 10^5$ | $1.05 \times 10^6$ | $9.32 \times 10^5$ | $1.43 \times 10^6$ |

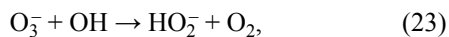
Заметное увеличение стабильности  $O_3^-$  с ростом [NaOH] авторы работы [26] связывают с образованием ионной пары  $Na^+ + O_3^- = NaO_3$ .

Было показано [27], что при импульсном радиоллизе аэрированных растворов 0.2–2 моль/л LiOH, содержащих  $K_2S_2O_8$ , поглощение при 430 нм, связанное с озонид-ионом, после первого и второго импульса исчезает по закону скорости, среднему между первым и вторым порядком. Дальнейшее облучение приводит к тому, что поглощение исчезает в согласии с уравнением скорости первого порядка, константа скорости составляет 230–400  $c^{-1}$ . Это заметно выше, чем в 1 моль/л NaOH.

Исчезновение  $O_3^-$  в растворе NaOH помимо взаимодействия с  $HO_2^-$  вызвано реакцией (17) в левую сторону и реакциями (19)–(22)

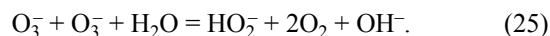


В растворах с pH ниже 12 вероятны реакции [28]

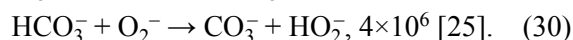
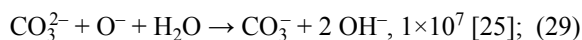
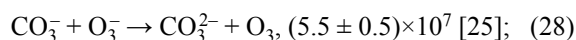
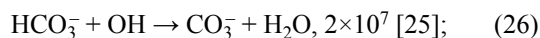


При действии высококонцентрированного озона на щелочной раствор образуются восстанови-

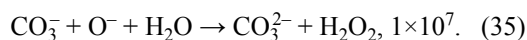
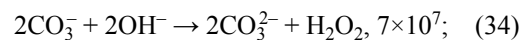
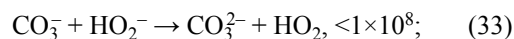
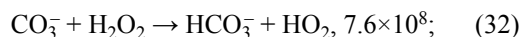
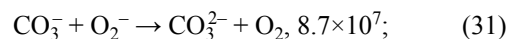
тели [29] предположительно по реакциям (1), (2), (5) и (25)



Устойчивость озона в разбавленных карбонатных растворах изучали методом остановленной струи [25, 30]. В работе [25] предполагается, что ионы  $CO_3^{2-}$  ингибируют разложение озона. Например, при 25°C в растворах с  $I = 0.5$  моль/л  $NaClO_4$ ,  $[CO_3^{2-}] = 0.004$  моль/л,  $[O_3] = 5.8 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$  моль/л, имеющих pH 12.5 и 10.7, время половинного исчезновения озона,  $\tau_{1/2}$ , составляет 0.05 и 1.6 с (найден по рис. 2 [25]). Ингибирование происходит главным образом вследствие удаления двух главных участников цепного разложения озона – радикалов OH и  $O_3^-$  – через реакции (указаны значения  $k$ ,  $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ )



Кроме того, ион-радикалы  $CO_3^-$  участвуют в реакциях, приведенные константы скорости которых ( $k$ ,  $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ ) заимствованы из работы [25]

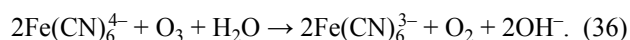


Однако, если оценить устойчивость озона в растворе с pH 10.7 и 12.5 без карбонат-ионов, используя соотношение  $k' = 3k_1[OH^-]$ , где  $k_1 = 173$   $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ , то  $\tau_{1/2}$  составляет 2.7 и 0.044 с для указанных растворов соответственно. Это сравнимо со значением, полученном в работе [25].

В работе [30] устойчивость озона определяли в фосфатных буферных растворах (1 ммоль/л) с pH 6.8 и 8.1, содержащих до 0.0025 моль/л  $CO_3^{2-}$  и около  $2 \times 10^{-4}$  моль/л  $O_3$  ( $T = 20^\circ C$ ). Время половинного разложения озона составляло более 1000 с. Ингибирующий эффект достигался совместным действием фосфат- и карбонат (бикарбонат)-ионов.

Устойчивость озона в концентрированных карбонатных растворах изучена в работе [31]. В растворе 1 моль/л  $NaHCO_3$  за убылью  $O_3$  наблюдали

по снижению полосы поглощения при 260 нм. Оптическая плотность уменьшалась по закону, близкому к первому порядку. Константа скорости  $k' = 3.68 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ), т.е.  $\tau_{1/2} = 188 \text{ с}$ . В растворе 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащем озон, поглощение при 260 нм было незначительным. Однако при добавлении  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  образовался  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , т.е. имела место реакция



Разложение озона протекает в соответствии с законом скорости первого порядка, константа скорости  $k' = 4.33 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $\tau_{1/3} = 1600 \text{ с}$ . Переход от 0.004 к 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  увеличивает  $\tau_{1/2}$  от 0.05 до 1600 с, т.е. почти пропорционально  $[\text{CO}_3^{2-}]^2$ . Таким образом, можно предположить, что  $\text{O}_3$  образует комплекс с одним и двумя ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Из рассмотрения поведения  $\text{O}_3$  в разных средах следует вывод, что в кислых и нейтральных растворах окислителями являются  $\text{O}_3$  и  $\text{OH}$ , в щелочных –  $\text{O}_3^-$ , в карбонатных –  $\text{O}_3$  и  $\text{CO}_3^-$ , восстановителями выступают  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$ ) и  $\text{HO}_2$  ( $\text{O}_2^-$ ).

**Лантаниды. Церий.** В кратком сообщении [32] отмечается, что скорость окисления  $\text{Ce}(\text{III})$  в растворе  $\text{HNO}_3$  пропорциональна концентрации  $\text{Ce}(\text{III})$  и  $\text{O}_3$ , и приведена константа скорости, но не указаны условия эксперимента и результаты в числовом выражении. Предполагается, что  $\text{Ce}(\text{III})$  и  $\text{O}_3$  образуют комплекс, распадающийся на  $\text{Ce}(\text{IV})$  и радикал  $\text{OH}$ . В растворе 4 моль/л  $\text{HNO}_3$  церий(IV) с концентрацией менее 1 ммоль/л и  $T < 75^\circ\text{C}$  не влияет на разложение озона, сохраняется порядок 3/2. Приводится схема реакций, с которой трудно согласиться.

В работе [33] показано, что в растворе 5–8 моль/л  $\text{HNO}_3$  при  $60^\circ\text{C}$  озон окисляет  $1.78 \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{Ce}(\text{III})$  практически полностью. Скорость реакции не зависит от скорости пропускания смеси  $\text{O}_2\text{--O}_3$  (6–12 л/ч) через 20 мл раствора. В растворе 6 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащем  $1.78 \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{Ce}(\text{III})$ , при  $60^\circ\text{C}$  время полуокисления,  $\tau_{1/2}$ , составляет 20, 13 и 7 мин для газового потока с концентрацией 1.0, 1.6 и 3.2 об%  $\text{O}_3$ , т.е. скорость реакции по озону имеет первый порядок. При  $60^\circ\text{C}$  и 3.2 об%  $\text{O}_3$  в растворах 5, 6, 7 и 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащих  $1.78 \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{Ce}(\text{III})$ ,  $\tau_{1/2}$  равно 11, 7, 5.5 и 4 мин. Авторы работы [33], опираясь на работу [34], рассчитали для данных растворов активности ионов  $\text{H}^+$ , которые составляют 8.13, 11.82,

16.52 и 22.24 моль/л. Видно, что скорость реакции находится в прямой зависимости от активности ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{NO}_3^-$ , т.е. порядок по азотной кислоте, как и по озону, близок к 1.

Зависимость  $\lg[\text{Ce}(\text{III})]$  от времени показывает, что порядок по  $[\text{Ce}(\text{III})]$  равен 1. Отсюда скорость накопления  $\text{Ce}(\text{IV})$  в изученных растворах описывается уравнением

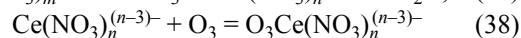
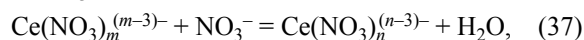
$$d[\text{Ce}(\text{IV})]/dt = k[\text{Ce}(\text{III})][\text{O}_3]\gamma[\text{HNO}_3],$$

где  $\gamma$  – средний коэффициент активности ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .

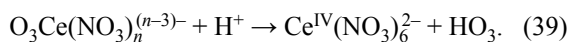
Тримолекулярная константа скорости  $k = 0.571 \pm 0.035 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $60^\circ\text{C}$ .

Растворимость озона подчиняется уравнению Генри. В 5–8 моль/л  $\text{HNO}_3$  при  $[\text{O}_3]_{\text{газ}} = 3.2 \text{ об\%}$  она составляет 0.37, 0.23 и 0.14 ммоль/л для 30, 60 и  $80^\circ\text{C}$ . Константа скорости равна 0.105, 0.571 и  $1.44 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 30, 60 и  $80^\circ\text{C}$ . Отсюда энергия активации  $46.5 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$ .

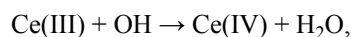
Авторы работы [33] отмечают, что реакция  $\text{Ce}(\text{III})$  с  $\text{O}_3$  сложная, состоит из ряда элементарных стадий. Ссылаясь на литературные источники, авторы работы [33] упоминают о гекса- и пентанитратных комплексах  $\text{Ce}(\text{IV})$ . У комплексов  $\text{Ce}(\text{III})$   $\text{Ce}(\text{NO}_3)_m^{(m-3)-}$ , содержащих в координационной сфере  $\text{H}_2\text{O}$  и ионы  $\text{NO}_3^-$ , нитрат-ионов меньше, чем у  $\text{Ce}(\text{IV})$ , даже в 5–8 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Но при термическом возбуждении прочность комплексов увеличивается, растет число лигандов. Как было показано [35], для возбужденного иона  $\text{UO}_2^{2+}$  прочность моносульфатного на порядок, а дисульфатного комплекса – на два порядка выше, чем для невозбужденного  $\text{UO}_2^{2+}$ . Поэтому термически возбужденный ион  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_m^{(m-3)-}$  образует с  $\text{NO}_3^-$  комплекс  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_n^{(n-3)-}$ , который взаимодействует с  $\text{O}_3$  и  $\text{H}^+$  – реакции (37)–(39)



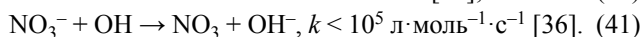
[неясно, какой комплекс возникает в реакции (38) – внутри- или внешнесферный],



Далее реакции (11), (40), (41)



$$k = 1.1 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} [36]; \quad (40)$$

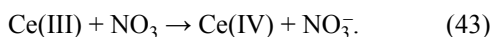


Реакция (40) протекает через отрыв радикалом  $\text{OH}$  атома  $\text{H}$  от молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в координационной

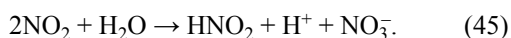
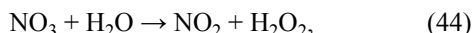
сфере Ce(III) [37]. В растворах с  $[H^+] > 1$  моль/л величина  $k$  для реакции (40) должна увеличиваться, потому что для реакции (42) в растворах с pH 4–2 и 0 константа скорости равняется  $(3.0–3.4) \times 10^8$  и  $16 \times 10^8$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [38]



Радикал NO<sub>3</sub> окисляет Ce(III) [36]



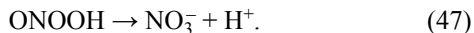
В растворах 2–12 моль/л HNO<sub>3</sub> константа скорости  $k_{43} = (1.2–4.4) \times 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [39]. Кроме того, NO<sub>3</sub> реагирует с водой [36]



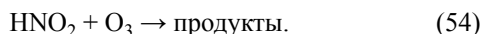
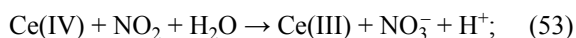
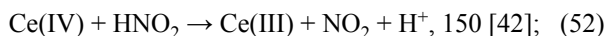
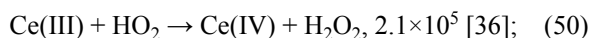
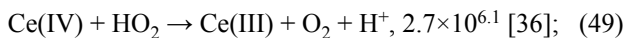
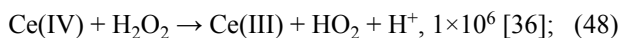
В результате обратимой реакции (46) образуется пероксиазотистая кислота [40, 41]



Предполагается, что пероксинитрат претерпевает изомеризацию [41]



Образующиеся при разложении пероксинитрата H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> [реакция (46), идущая влево] взаимодействуют с Ce(IV), O<sub>3</sub>, OH (приведены значения  $k$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>)



Так как в работе [33] наблюдали почти 100%-ное окисление Ce(III), можно предположить, что при нагревании возрастает роль реакций (46) и (47).

В растворе 0.2 моль/л HNO<sub>3</sub> при 20°C и  $[O_3]_{\text{газ}} = 4.7$  об% церий(III) с концентрацией  $1.8 \times 10^{-3}$  моль/л за 6 ч окисляется на 70%, в тех же условиях  $[Ce(IV)]$  уменьшается и за 6 ч достигает 70% первоначального значения. Ce(III) и Ce(IV) с начальными концентрациями  $5 \times 10^{-4}$  моль/л за 7 ч приходят к равновесию на уровне 50% [33]. Авторы работы [33] связывают это с увеличением потенциала пары Ce(IV)/(III) в разбавленном растворе по сравнению с потенциалом в растворе 5–8 моль/л HNO<sub>3</sub>. Справедливо это, по-видимому,

отчасти. Потенциал пары Ce(IV)/(III) увеличивается от 1.5 до 1.6 В при переходе от 6–8 моль/л HNO<sub>3</sub> к 1 моль/л [43]. В растворе 0.2 моль/л HNO<sub>3</sub> Ce(IV) гидролизован. Термически возбужденный ион Ce(IV) подобно ионам актинидов [44] способен образовывать с невозбужденным ионом Ce(IV) комплекс (так называемый эксимер), который распадается на 2 иона Ce(III) и молекулу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Далее идут реакции (48) и (49). Кроме того, из-за низкой концентрации Ce(III) скорость реакции (41) больше скорости реакции (40).

Несколько иная картина наблюдается в работах [45–47], в которых изучено окисление Ce(III) в растворе 8.9 моль/л HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре и барботировании газовой смеси с  $[O_3] = 10$  мас%. Ниже показано влияние  $[Ce(III)]$  на полноту его окисления [45].

| $[Ce(III)],$<br>моль/л | % окисления | Время окисления, ч |
|------------------------|-------------|--------------------|
| $5.0 \times 10^{-2}$   | 100         | 1.83               |
| $1.5 \times 10^{-2}$   | 98          | 1.67               |
| $5.0 \times 10^{-3}$   | 96          | 1.17               |
| $1.5 \times 10^{-3}$   | 82          | 1.00               |
| $3.0 \times 10^{-4}$   | 59          | 0.67               |

В растворах  $1.5 \times 10^{-3}$  и  $3 \times 10^{-4}$  моль/л Ce(III) после достижения максимального содержания Ce(IV) его концентрация уменьшается.

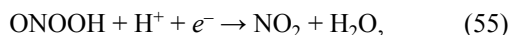
В растворе  $5 \times 10^{-2}$  Ce(III) время полуокисления составляет около 0.9 ч, или  $3.3 \times 10^3$  с. Отсюда константа скорости первого порядка  $k' = 0.693/3.3 \times 10^3 = 2.1 \times 10^{-4}$  с. Концентрация озона близка к  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, так как, по данным работы [33], в растворе 5–8 моль/л HNO<sub>3</sub> при 30°C и  $[O_3]_{\text{газ}} = 3.2$  об% концентрация озона составляет  $3.7 \times 10^{-4}$  моль/л. Поэтому бимолекулярная константа  $k = 0.21$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Мы считаем, что неполное окисление Ce(III) при концентрации менее  $1.5 \times 10^{-2}$  моль/л и восстановление Ce(IV) после достижения максимального выхода связано с образованием и гидролизом пероксинитрата.

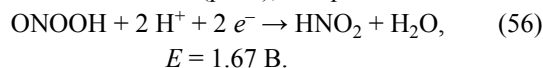
В работе [45] растворы с  $[Ce(III)] < 1 \times 10^{-4}$  моль/л насыщали озоном в течение 0.5–1.5 мин, барботаж смеси O<sub>2</sub>–O<sub>3</sub> прекращали и следили спектрофотометрически за накоплением Ce(IV). Поведение церия при концентрациях  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  моль/л изучали с помощью <sup>144</sup>Ce. образу-

ющийся Ce(IV) определяли соосаждением его с фосфатом циркония. В растворе 9 моль/л  $\text{HNO}_3$  в результате реакции с озоном менее 50% Ce(III) переходило в Ce(IV). После достижения максимума концентрация Ce(IV) снижалась, т.е. шло его восстановление. Такое поведение системы церий–озон связано с появлением и гидролизом пероксиазотистой кислоты.

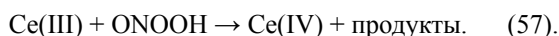
В работе [48] были изучены стехиометрия и кинетика окисления озоном  $9 \times 10^{-4}$ – $1.1 \times 10^{-2}$  моль/л Ce(III) в растворе 0.2–10 моль/л  $\text{HNO}_3$  при 0–35°C. Через раствор кислоты до внесения церия барботировали озон для разрушения восстановителей и воздухом удаляли следы озона. Затем вносили раствор озона известной концентрации. Расход Ce(III) на молекулу  $\text{O}_3$  изменялся от 2 до 4 ионов. Попытки авторов как-то объяснить результаты неубедительны. Дело в то, что перерасход Ce(III) связан с образованием пероксиазотистой кислоты во время предварительной обработки раствора озоном [21]. Пероксиазотистая кислота проявляет высокий окислительный потенциал [41]. Для реакции



$E = 2.0 \pm 0.1$  В (рН 0); для реакции



Пероксиазотистая кислота окисляет некоторое количество Ce(III)



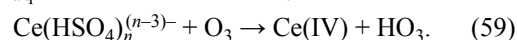
Рассматривать кинетические закономерности в работе [48] не имеет смысла, так как растворы содержали неконтролируемое количество пероксинитрата.

Изучение реакции Ce(III) с озоном в растворах 0.03–10 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выполненное в работах [47, 49], показало, что полнота окисления зависит от концентрации Ce(III) и в некоторой степени от  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ . При  $[\text{Ce(III)}] > 1 \times 10^{-2}$  моль/л полное окисление происходит за 2–2.5 ч в растворах, где  $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 0.3$  моль/л. При меньшей концентрации Ce(III) окисление неполное. После достижения максимального значения концентрация Ce(IV) убывает, что вызвано присутствием нитрат-ионов, так как эксперименты проводили с  $\text{Ce(NO}_3)_3$ .

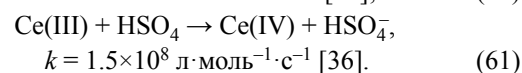
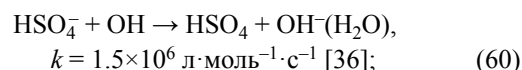
Кинетика окисления Ce(III) озоном в растворах 0.1–3.2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  исследована спектрофотометрическим методом по накоплению Ce(IV)

[50]. Реакция следует закону скорости первого порядка по каждому реагенту. Бимолекулярная константа скорости при 25°C изменяется от 3.28 до  $3.32 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при переходе от 0.1 до 3.2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Энергия активации в диапазоне 20–35°C близка к 46 кДж/моль.

При концентрации Ce(III), равной 0.64 ммоль/л ( $> 2[\text{O}_3]$ ), стехиометрический коэффициент  $\Delta[\text{Ce(IV)}]/\Delta[\text{O}_3]$  увеличивается от 1.6 до 1.97 с переходом от 0.1 до 3.2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В растворе 0.1–1.0 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем 0.28–50 ммоль/л Ce(III), при концентрации  $\text{O}_3$  в газовом потоке 4 об% (стационарная концентрация  $\text{O}_3$  в растворе 0.35–0.4 ммоль/л) за 5–6 ч окисляется 82% Ce(III). Процесс окисления Ce(III) озоном включает реакции



Далее реакции (11), (40) и



Низкий стехиометрический коэффициент в растворе 0.1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  связан, вероятно, с гидролизом Ce(IV) и образованием эксимера, который распадается на 2 иона Ce(III) и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Неполное окисление Ce(III) при его малых концентрациях вызвано реакциями (10), (49) и (51).

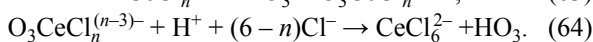
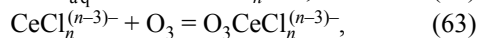
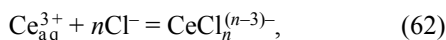
Неполное окисление Ce(III) озоном мешает использовать эту реакцию для аналитических целей. Чтобы обеспечить полноту окисления Ce(III) добавляют малые количества фосфорной кислоты к растворам серной кислоты [51].

Полученный озонированием Ce(IV) относительно устойчив в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . За 24 ч исчезает 5–7% Ce(IV).

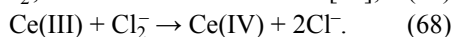
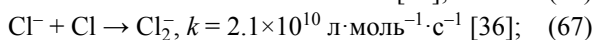
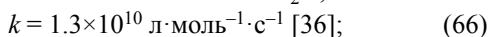
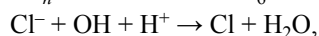
Способность Ce(IV) образовывать в концентрированных растворах HCl, содержащих CsCl, малорастворимое соединение  $\text{Cs}_2\text{CeCl}_6$  побудило авторов работы [52] изучить окисление Ce(III) озоном в таких условиях. Барботирование смеси  $\text{O}_2$ – $\text{O}_3$  через растворы 13 моль/л HCl, содержащие 0.037 моль/л  $\text{CeCl}_3$  и 0.2 моль/л CsCl, приводит к окрашиванию раствора в желтый цвет [накапливается Ce(IV)] и выпадению осадка  $\text{Cs}_2\text{CeCl}_6$ . Снижение концентрации HCl, происходящее при

барботировании озono-кислородной смеси через раствор, затрудняет образование осадка. При  $[HCl] < 9$  моль/л осадок не возникает.

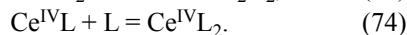
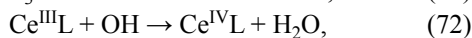
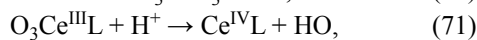
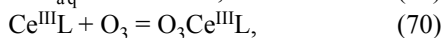
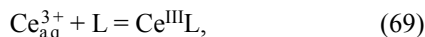
Предлагаем схему реакций, несколько отличающуюся от приведенной в работе [52].



Далее идут реакция (11) и реакции



Ненасыщенные гетерополианионы  $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$  и  $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ , L, образуют весьма прочные комплексы с ионами церия –  $CeL$  и  $CeL_2$ , причем константа устойчивости комплекса  $Ce^{IV}L_2$  примерно на 17 порядков превышает константу устойчивости  $Ce^{III}L_2$ . В результате окислительный потенциал пары  $Ce(IV)/(III)$  в присутствии L уменьшается по сравнению со стандартным значением 1.7 В [2] до 1 В в растворе 1 моль/л  $HClO_4$  и до 0.6 В в растворе с  $pH > 2$  [53, 54]. Такой потенциал позволяет легко окислить озoном  $Ce(III)$  до  $Ce(IV)$ , что и было показано в работах [53, 54]. Через раствор, содержащий 2 ммоль/л  $Ce(III)$  и 4–5 ммоль/л  $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$  или  $K_8SiW_{11}O_{39}$ , с  $pH$  1–3 пропускали смесь  $O_2$ – $O_3$  (0.7–1.0 об%) в течение 10 мин.  $Ce(III)$  полностью переходил в  $Ce(IV)$ , что контролировали спектрофотометрически. В растворе протекают реакции

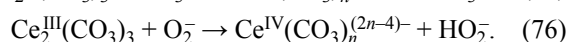
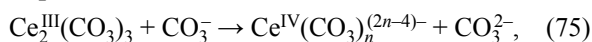


В растворе  $HCl$  с  $pH$  2, содержащем гетерополисиодинение  $Na_{12}W_{10}O_{36}$ ,  $Ce(III)$  под действием озона переходит в  $Ce(IV)$  [55]. Механизм окисления  $Ce(III)$  такой же, как и в предыдущем случае.

Возможность выделения следовых количеств церия из смеси трехвалентных лантанидов была исследована в работе [56]. Индикаторные количества  $^{144}Ce$  были соосаждены с карбонатом  $La(III)$ . Взвесь полученного осадка в растворах 0.05–1.0 моль/л  $K_2CO_3$  озонировали (2–3%  $O_3$ ) в течение

10 мин и определяли количество церия, перешедшего в раствор в виде  $Ce(IV)$ . В растворе 0.5–1 моль/л  $K_2CO_3$  выход  $Ce(IV)$  достигает 85–87%. Выход снижается в растворах с концентрацией  $K_2CO_3$  0.05–0.16 моль/л.

По нашему мнению, в растворе  $K_2CO_3$  имели место реакции



Озон был использован для окисления  $Ce(NO_3)_3$  и  $CeCl_3$  в растворе ацетонитрила, содержащего  $Ph_3PO$  [57]. В первые минуты озонирования возникает разновидность, окрашенная в пурпурный цвет. Предполагалось, что возникло смешанно-валентное соединение  $Ce(III)$ – $Ce(IV)$ . В конце концов был получен бледно-желтый комплекс  $Ce(IV)$ .

**Празеодим.** Окисление озoном  $Pr(NO_3)_3$  в растворе ацетонитрила в присутствии  $Ph_3AsO$  в течение 4 ч привело к образованию соединения  $Pr(IV)$  золотисто-желтого цвета [57]. В присутствии  $Ph_3PO$  окисление не наблюдалось [57]. Окисление озoном  $Pr(III)$  в щелочном растворе, содержащем  $Na_4P_4O_{12}$ , дает желто-коричневый  $Pr(IV)$ . Добавление  $Ce(III)$  ускоряет окисление [1].

**Тербий.** При действии озона на  $Tb(NO_3)_3$  в растворе  $Na_4P_4O_{10}$  с  $pH$  11–12.7 образуется  $Tb(IV)$ . Красно-коричневый раствор устойчив 2 недели [58].

Озонолизом  $TbCl_3$  в растворе 1–5 моль/л  $K_2CO_3$  и 0.1–0.6 моль/л  $KOH$  получено оранжево-коричневое соединение. ИК спектры, спектры КР и циклические вольтаммограммы показали наличие карбонатно-гидроксидного полимера  $Tb(IV)$  или смешанного комплекса  $Tb(IV)/(III)$ . При титровании этого раствора раствором  $K_4Fe(CN)_6$  не наблюдается простой одноэлектронный переход [59]. Предполагается, что продуктом окисления  $Tb(III)$  озoном является  $TbO_2 \cdot xH_2O$  [1].

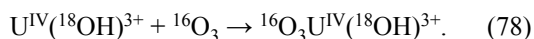
Окисление озoном  $Tb(NO_3)_3$  в ацетонитриле, содержащем  $Ph_3AsO$ , привело к появлению соединения  $Tb(IV)$  желтого цвета [57]. Озонирование ортотеллуратного комплекса тербия(III) дало в итоге соединение тербия(IV) [1].

**Актиниды.** **Уран.** При окислении  $U(IV)$  в водных растворах 0.02–0.4 моль/л  $HClO_4$ , которые обогащены молекулами  $H_2^{18}O$ , в образующемся ионе  $UO_2^{2+}$  один атом  $O$  происходит от  $O_3$ , другой –

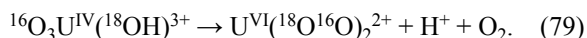
от растворителя [60]. В изученных растворах U(IV) гидролизован



Константа равновесия первой стадии гидролиза  $K = 0.05$  или  $0.075$  при  $25^\circ C$  и ионной силе  $I = 0.19$  [61]. Процесс окисления U(IV) озоном описывается уравнениями



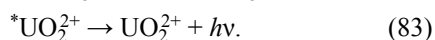
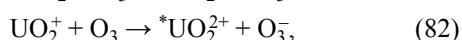
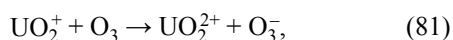
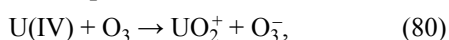
Вероятно,  $O_3$  замещает  $H_2O$  в координационной сфере U(IV), далее происходит перенос O



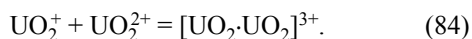
Озонирование водной суспензии гидроксида U(IV) при  $90^\circ C$  привело к получению  $UO_3 \cdot 0.8H_2O$  [62]. Наиболее вероятно, что механизм окисления включает перенос атома O от  $O_3$  к урану(IV).

В работах [63, 64] было показано, что при смешивании растворов  $1 \times 10^{-5}$  моль/л U(IV) и  $1 \times 10^{-4}$  моль/л  $O_3$  в 5–8 моль/л  $H_2SO_4$  возникает свечение, которое убывает по экспоненте. Если в раствор предварительно ввести U(VI), то картина меняется, через 30–50 с (в зависимости от  $[U(VI)]$ ) интенсивность свечения увеличивается в несколько раз, спустя 160 с проходит через максимум и исчезает.

В крепких растворах  $H_2SO_4$  уран(IV) существует в виде сульфатных комплексов. Неясно, насколько в этих условиях возможна реакция (79). Авторы работ [63, 64] предположили, что процесс включает следующие реакции:

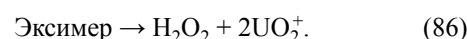
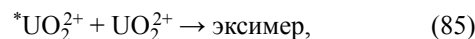


В присутствии U(VI) образуется комплекс – реакция (84), который иначе, чем ион  $UO_2^+$ , взаимодействует с  $O_3$

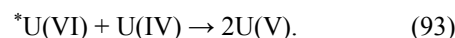
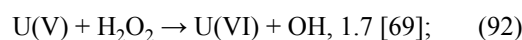
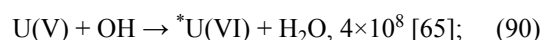
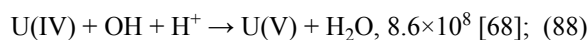
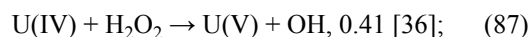


Однако в работе [65] отмечается, что, согласно публикации [66], константа образования этого комплекса  $K_{84}$  при  $25^\circ C$  и ионной силе 2 уменьшается от 16.5 до 13.1 с ростом  $[H^+]$  от 0.05 до 0.4 моль/л. Авторы работы [65] считают маловероятным, что в растворе 5–8 моль/л  $H_2SO_4$   $K_{84}$  станет выше. В присутствии  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  моль/л U(VI) доля уранильного комплекса составляет несколько процентов. Количество  $UO_2^+$  фактически не меня-

ется. Рост интенсивности свечения связан с дополнительным появлением и накоплением в растворе  $UO_2^+$  [65]. В работе [67] предполагается, что возбужденный ион  $UO_2^{2+}$  образует с ионом невозбужденного  $UO_2^{2+}$  комплекс – так называемый эксимер [реакция (85)], от которого отщепляется  $H_2O_2$  (образуется из молекул  $H_2O$  координационной сферы  $UO_2^{2+}$ ) и генерируется 2 иона  $UO_2^+$ .



Далее идут реакции (81), (82), (12) в левую сторону, (11) и следующие реакции (приведены значения  $k$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ):



Источником U(V), а затем – возбужденного U(VI) становятся реакции (80), (85)–(89) и (93).

U(IV), связанный в комплекс с гетерополианионами  $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$  или  $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ , озоном окисляется до неоксигенированного U(V) [70]. Кинетика окисления урана(IV) изучена в работе [71]. Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[U(IV)]/dt = k_{\text{бим}}[U(IV)][O_3].$$

В растворе с pH 1.4–4.5 идут реакции (94), (95), (11) и (96)



Бимолекулярная константа  $k_{\text{бим}} = 2k_{96}$  следующим образом зависит от pH:

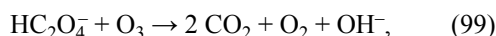
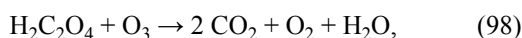
|                                 |         |      |      |      |      |
|---------------------------------|---------|------|------|------|------|
| pH                              | 2.10    | 2.49 | 2.72 | 3.51 | 4.52 |
| $k$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ | $>10^3$ | 214  | 129  | 21   | 4    |

Осаждение трех- и четырехвалентных  $f$ -элементов в виде оксалатов позволяет проводить глубокую очистку лантанидов и актинидов. Однако высокая прочность простых и комплексных

оксалатов затрудняет использовать их для синтеза соединений с другими анионами. Задача удаления оксалат-иона и сохранения чистоты *f*-элемента может быть решена при использовании озона. В работе [72] изучали разложение водных взвесей оксалата урана(IV) при барботировании смеси  $O_2-O_3$  (4 об%  $O_3$ ) со скоростью 10–15 л/ч. Барботирование приводит к растворению взвеси и получению прозрачного желтого раствора, т.е. имела место реакция

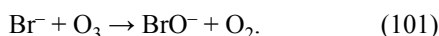


При дальнейшем озонировании происходит разложение  $H_2C_2O_4$  и оксалат-ионов



Удаление  $CO_2$  в токе газовой смеси приводит к росту pH и гидролизу  $U(VI)$ . Повышение температуры ускоряет процесс окисления оксалата.

В растворе, содержащем  $KBr$  или  $UO_2Br_2$ , протекает реакция



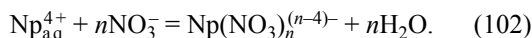
Гипобромит-ионы окисляют  $U(C_2O_4)_2$ .

**Нептуний.** Окисление озоном  $Np(IV)$  в растворе  $HNO_3$  изучено в работе [73]. Из результатов, проводимых авторами, которые трудно сопоставить с кинетическими данными на рисунках, следует, что при 0–35°C и  $[Np(IV)] = 1.2 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-4}$  моль/л скорость окисления  $Np(IV)$  прямо пропорциональна концентрации реагирующих компонентов, т.е.

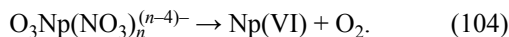
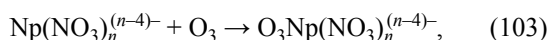
$$-d[Np(IV)]/dt = k_{эфф}[Np(IV)][O_3].$$

Константа скорости не зависит от концентрации  $HNO_3$  и при 25°C  $k_{эфф} = 5.8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . На окисление 1 иона  $Np(IV)$  до  $Np(VI)$  расходуется 1 молекула  $O_3$ .

В растворе  $HNO_3$  нептуний(IV) существует в виде нитратного комплекса

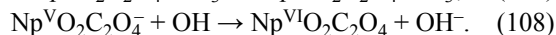
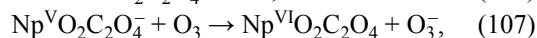
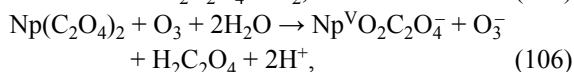
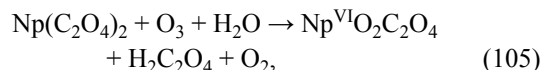


Вероятно,  $O_3$  замещает  $H_2O$  в гидратно-нитратной сфере  $Np(IV)$  и далее происходит перенос атома O

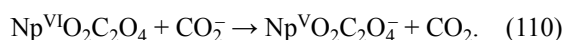
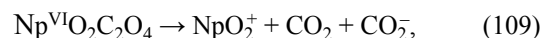


В работе [74] исследовано действие  $O_3$  на взвесь оксалата  $Np(IV)$  в воде (pH > 4). При озони-

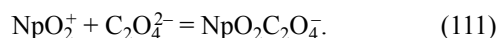
ровании образуется осадок гидроксида  $Np(VI)$ , что подтверждено рентгенофазовым анализом. Процесс окисления протекает следующим образом:



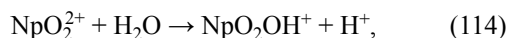
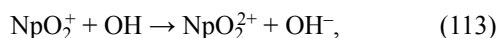
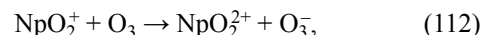
Одновременно идут реакции, препятствующие накоплению  $Np(VI)$



В начале процесса, когда появляется свободная  $H_2C_2O_4$ , образуется комплекс

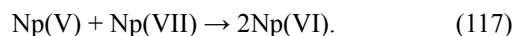
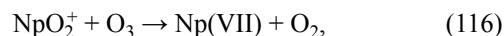


Далее наряду с реакциями (107), (108) происходит окисление  $NpO_2^+$  и гидролиз  $Np(VI)$



Действием озона на суспензию  $NpO_2OH \cdot nH_2O$  в воде при 20°C получено шоколадно-коричневое соединение  $NpO_3 \cdot 2H_2O$  и при 90°C – красно-коричневое  $NpO_3 \cdot H_2O$  [62].

В работе [75] были выполнены опыты по оценке скорости реакции (112) в растворе 0.1–0.5 моль/л  $HClO_4$  при 23–24°C. При смешивании растворов  $Np(V)$  и  $O_3$  реакция заканчивалась менее чем за 25 с, т.е. время протекания реакции на 50 %,  $\tau_{1/2}$ , менее 5 с. Если бы имел место перенос электрона, то с учетом потенциалов пар  $Np(VI)/(V)$  и  $O_3/O_3^-$  для изученных концентраций компонентов  $\tau_{1/2}$  должно составлять 100 с. Делается вывод, что реакция (112) протекает через перенос атома O

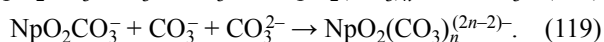
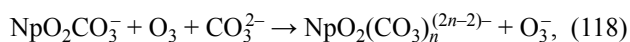


Обоснованием такого предположения является тот факт, что в растворе с начальным pH 6.8  $Np(V)$  под действием  $O_3$  окисляется до  $Np(VI)$  и частично (15%) до  $Np(VII)$ , который выпадает в осадок [76].

Действие озона на  $2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$  моль/л  $Np(VI)$  в буферных растворах (pH 4–10) изучено в работе

[77]. Медленное образование Np(VII) начинается при pH 8.2 и выше. Скорость реакции весьма низкая из-за различия в структурах Np(VI) и Np(VII). Окислителями, вероятно, являются  $O_3$  и OH.

Взаимодействие озона с Np(V) в карбонатных растворах показало [31], что добавление Np(V) в раствор  $Na_2CO_3$  к раствору 1 моль/л  $NaHCO_3$ , насыщенному озоном, приводит к образованию Np(VI). К моменту измерения (через 25–35 с) появилось 0.14 ммоль/л Np(VI), что составило 70% всего нептуния, затем скорость накопления Np(VI) снизилась. Подобная картина наблюдалась после внесения карбонатного раствора Np(V) в раствор  $Na_2CO_3$ , насыщенный озоном. Связано это с тем, что в этих условиях Np(V) существует в виде  $NpO_2CO_3^-$  и частично в гидролизованном виде  $NpO_2(OH)(CO_3)^{2-}$  [78]. Наиболее вероятно, в бикарбонатном растворе идут реакции (118), (21), (26) и (119)

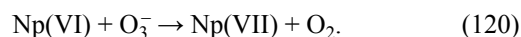


Гидролизированный ион Np(V) реагирует с  $O_3$  более медленно. Подобные реакции имеют место в карбонатном растворе.

Окисление Np(IV) озоном исследовано в растворах 1 моль/л  $NaHCO_3$  и 1 моль/л  $Na_2CO_3$  [31]. Растворы насыщали озоном и вносили аликвоты раствора Np(IV) в 2 моль/л  $Na_2CO_3$ . Концентрация Np составляла 0.1–0.15 ммоль/л. В растворе  $NaHCO_3$  Np(IV) окислялся до Np(VI), судя по тому, что одновременно с убывлением поглощения Np(IV) при 705 нм возникало поглощение в ближнем ультрафиолете, связанное с Np(VI). В растворе  $Na_2CO_3$  Np(IV) окислялся до Np(V). В растворе  $NaHCO_3$  Np(IV) существует в виде  $Np(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ , в растворе  $Na_2CO_3$  – в виде  $Np(CO_3)_5^{6-}$  по аналогии с формами существования в растворах  $KHCO_3$ – $K_2CO_3$  [79]. В растворе  $NaHCO_3$  молекула  $O_3$  образует комплекс с ионом Np(IV), обменивается с гидроксильными группами и входит в координационную сферу Np(IV), далее происходит перенос атома О. В растворе  $Na_2CO_3$  озон связан в комплекс с карбонат-ионами, реакция переноса О затруднена.

В работе [80] изучено действие озона на взвесь Np(VI) в растворе  $Na_2SiO_3$ . При озонировании взвесь растворяется, раствор окрашивается в зеленый цвет. Спектр поглощения раствора аналогичен

спектру щелочного раствора Np(VII). Раствор  $Na_2SiO_3$  имеет pH 13.5. В этих условиях озон переходит в  $O_3^-$ , и в растворе идет реакция



Озон явился первым реагентом, с помощью которого были получены Np(VII) и Pu(VII) [81]. И до сих пор озон используется для этой же цели. Кинетика окисления Np(VI) озоном изучена в работах [82, 83]. При пропускании 16–24 л/ч  $O_2$ , содержащего 0.1–0.5 об%  $O_3$ , через 13 мл раствора  $(2.1–4.2) \times 10^{-5}$  моль/л Np(VI) в 1–4 моль/л KOH ( $T = 23^\circ C$ ), реакция протекает в кинетическом режиме, и скорость ее определяется уравнением

$$d[Np(VII)]/dt = k[Np(VI)][OH^-][O_3]_{газ}^{0.5}.$$

В семивалентное состояние переходит около 80% нептуния [82].

Окисление  $1 \times 10^{-2}$  моль/л Np(VI) в растворах LiOH определяется диффузионными факторами [83], и скорость реакции при постоянных концентрациях щелочи и озона соответствует выражению

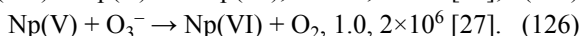
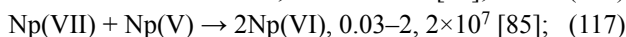
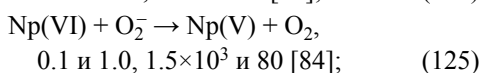
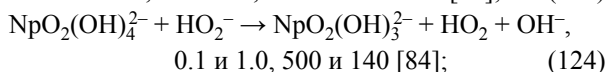
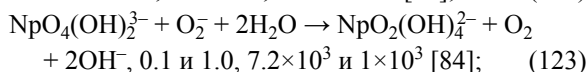
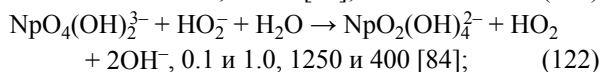
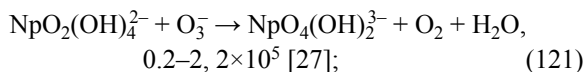
$$d[Np(VII)]/dt = \text{const.}$$

Отмечается [83], что скорость окисления растет от 0.58 до 0.90 ммоль/(л.мин) с повышением [LiOH] от 0.25 до 1.31 моль/л, т.е. порядок по  $[OH^-]$  равен 0.26. При [LiOH] > 1.5 моль/л скорость реакции снижается. Полнота окисления составляет 98–100%.

В работе [82] высказано предположение, что  $O_3$  распадается с генерацией радикала OH, который выступает непосредственным окислителем Np(VI), а в работе [83] окислителем называется ион-радикал  $O_3^-$ . Однако отмечается [75], что озон в щелочной среде превращается в озонид-ион, который реагирует с Np(VI) [реакция (120)] и распадается с образованием  $HO_2^-$  и  $O_2^-$ . Окисление  $(0.2–1) \times 10^{-4}$  моль/л Np(VI) в растворе LiOH при скорости газового потока 15–16 л/ч ( $T = 23^\circ C$ ,  $[O_3]_{газ} = 2.4–10.5$  мг/л) протекает в кинетическом режиме [75]. Полнота окисления Np(VI) достигает 80%. В растворе 1 моль/л LiOH увеличение [Np(VI)] в 2 раза ускоряет реакцию в 1.9 раза, т.е. порядок по Np(VI) близок к 1, но в 0.1 моль/л LiOH он равен 0.7. Скорость реакции практически одинакова в 0.1 и 1 моль/л LiOH и в последнем растворе пропорциональна  $[O_3]_{газ}^{0.5}$ .

С учетом форм существования Np(VII, VI, V) [78] реакция (120) и другие реакции в растворах

LiOH с участием ионов Np могут быть представлены следующим образом (приведены соответственные [LiOH], моль/л, и  $k$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>):



Кроме того, возможна реакция



По оценке, константа скорости  $k_{128} = 2 \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> = 1 [75]. Реакцию (127) следует учитывать при [Np(VI)] > 10<sup>-2</sup> моль/л. Например, при озонировании суспензии 35 г/л Np(VI) в растворе 2.5 моль/л LiOH был получен раствор 0.13 моль/л Np(VII) [86].

Повышение содержания O<sub>3</sub> в газовой фазе до 2–4 об% (40–80 мг/л) приводит к полному окислению (0.2–2.0) × 10<sup>-4</sup> моль/л Np(VI) в растворах LiOH.

Поглощение озона щелочным раствором и разложение озона формально подобно гетерогенному каталитическому процессу. Для обратимой хемосорбции установлено соотношение между степенью заполнения поверхности адсорбатом  $\theta$  и давлением  $p$  сорбируемого вещества [87]. Если адсорбируемые молекулы занимают на поверхности один участок, то соответствующее уравнение изотермы, называемое уравнением Лэнгмюра, имеет вид

$$\theta = bp / (1 + bp),$$

где  $b$  – постоянная, характерная для данной изотермы адсорбции. Если при адсорбции молекула делится на две части, каждая из которых занимает отдельный участок на поверхности, то уравнение изотермы преобразуется

$$\theta = (bp)^{0.5} / [1 + (bp)^{0.5}].$$

Заменяя  $\theta$  на стационарную концентрацию O<sub>3</sub><sup>-</sup>, находим, что [O<sub>3</sub><sup>-</sup>] пропорциональна  $p^{0.5}$  ( $p$  – парциальное давление O<sub>3</sub>) или [O<sub>3</sub>]<sub>газ</sub><sup>0.5</sup>.

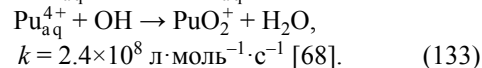
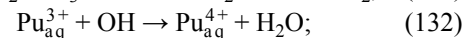
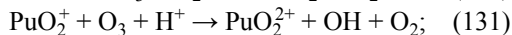
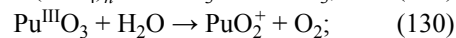
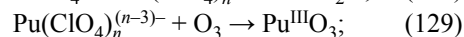
Из щелочных растворов Np(VII), полученного озонированием Np(VI), были выделены твердые соединения Np(VII) с K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> и другими катионами [88], а также синтезированы монокристаллы некоторых соединений и рентгенографически определены их структуры [89–98].

Для выделения соединений Np(VII) с Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> использовали ультразвук [99].

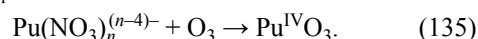
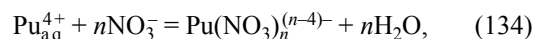
Смешанное соединение Np(VI).Np(VII), представляемое как NpO<sub>2</sub>(OH)NpO<sub>4</sub>, было получено при озонировании влажного гидроксида Np(V) – NpO<sub>2</sub>OH [100].

Барботирование озono-кислородной смеси (0.7 об% O<sub>3</sub>) через 3 мл раствора NaOH, содержащего взвесь Np(OH)<sub>4</sub>, со скоростью 5–6 л/ч приводит к растворению осадка и появлению Np(VII) [101]. Увеличение концентрации NaOH ускоряет образование Np(VII).

**Плутоний.** Окисление Pu(III) до Pu(VI) озоном в водном растворе 0.25–1.0 моль/л HClO<sub>4</sub>, обогащенном молекулами H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, при 80°C показало, что в образующемся PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> один атом кислорода от H<sub>2</sub>O, другой – от O<sub>3</sub> [102]. Процесс окисления начинается с образования комплекса термически возбужденного иона Pu<sub>aq</sub><sup>3+</sup> с перхлорат-ионами



Окисление Pu(IV) озоном в растворах HNO<sub>3</sub> при 65–95°C изучено в работе [73]. Судя по рис. 3 из работы [73] ([HNO<sub>3</sub>] и T не указаны), при постоянном содержании озона 8.67 × 10<sup>-5</sup> моль/л скорость окисления прямо пропорциональна [Pu(IV)] в диапазоне (1.15–3) × 10<sup>-4</sup> моль/л, тогда как [Pu(IV)] > 3 × 10<sup>-4</sup> моль/л не влияет на скорость. Вызвано это тем, что Pu(IV) связывает O<sub>3</sub>, т.е. имеют место реакции



Когда [Pu(IV)] > 3 × 10<sup>-4</sup> моль/л, свободного O<sub>3</sub> в растворе нет. Мы можем оценить константу равновесия реакции (136). Примем, что в растворе

$3 \times 10^{-4}$  моль/л Pu(IV) свободного  $O_3$  всего 1%, т.е.  $8.7 \times 10^{-7}$  моль/л, тогда  $K_{136} = 4.5 \times 10^5$  л/моль.

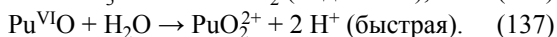
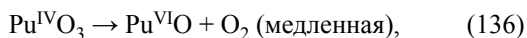
Авторы работы [73] считают, что реакция имеет первый порядок, поэтому приводят следующее кинетическое уравнение:

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_{\text{эфф(1)}}[\text{Pu(IV)}][O_3] + k_{\text{эфф(2)}}[O_3],$$

где эффективная константа  $k_{\text{эфф(1)}} = 3.5 \times 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

В работе [103] изучена реакция Pu(IV) с озоном в растворах  $HNO_3$ , содержащих  $H_2^{18}O$ . Из опытов следует, что один атом O в  $PuO_2^{2+}$  перешел от  $O_3$ , но, вероятно, и второй атом также произошел от озона. По нашему мнению, последнее утверждение не соответствует тому обстоятельству, что процесс обмена кислородом между  $PuO_2^{2+}$  и  $O_3$  маловероятен.

За реакцией (135) следуют реакции

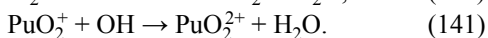
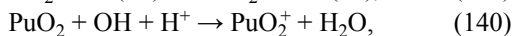
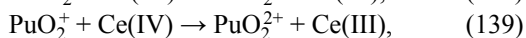
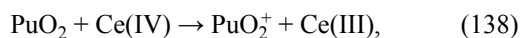


Полученный озонированием Pu(VI) использовали для синтеза твердых соединений, например, добавлением ацетата натрия был осажден  $NaPuO_2(CH_3COO)_3$  [103].

Озонированием взвеси  $Pu(OH)_4$  в воде при 90°C получен красновато-золотистый  $PuO_3 \cdot 0.8H_2O$  [62].

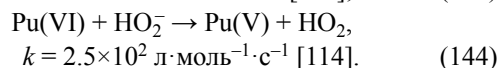
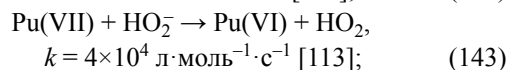
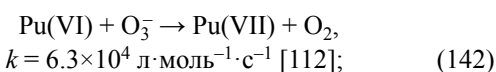
Озонирование взвеси  $Pu(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  в воде (pH 5.3) при 90°C в течение 4.5 ч привело к образованию оранжевого осадка [74]. В спектре поглощения раствора над осадком найдены полосы, принадлежащие  $PuO_2^{2+}$  и  $(PuO_2)_2(OH)_2^{2+}$ . Вероятно, механизм окисления Pu(IV) до Pu(VI) и разрушения ионов  $C_2O_4^{2-}$  такой же, как в случае озонирования  $Np(C_2O_4)_2$ .

Озон был использован для растворения  $PuO_2$  в азотной и других кислотах, часто в присутствии гомогенных катализаторов, в качестве которых выступают Ag(I), Co(II), Ce(III) [104–108]. В случае Ce(III, IV) идут реакции (38)–(41), (43), (48)–(53), (131), а также реакции



В работе [109] изучено применение весьма концентрированного озона в газовой фазе для растворения оксидов актинидов в  $HNO_3$  в присутствии ионов Ce(IV).

Впервые Pu(VII) получали действием  $O_3$  на щелочные растворы Pu(VI) [81, 110]. Кинетика окисления 7.5 ммоль/л Pu(VI) в растворах NaOH озоном ( $[O_3]_{\text{газ}} = 23$  мг/л) при 20°C изучена в работе [83]. Скорость прохождения газовой смеси через 5 мл раствора 9 л/ч. Скорость накопления Pu(VII) передается уравнением нулевого порядка относительно плутония, она составляет 0.5 и 0.32 ммоль/(л·мин) в растворе 1.65 и 1.0 моль/л NaOH соответственно. Принимается [83], что окислителем Pu(VI) выступает ион-радикал  $O_3^-$ . Но показано [111], что окислителем является  $O_3^-$ , и предложена следующая схема процесса:



Кроме того, идут реакции Pu(VII) и Pu(VI) с  $O_2^-$ , Pu(V) с Pu(VII) и с  $O_3^-$ . При снижении  $[OH^-]$  скорость накопления Pu(VII) падает из-за увеличения скорости восстановления его водой и увеличения скорости распада  $O_3^-$ .

Конкуренция реакций окисления Pu(VI) и восстановления Pu(VII) и Pu(VI) приводит к невозможности 100%-ного выхода Pu(VII). Полярографическим методом показано [115], что в растворе 14 моль/л NaOH, содержащем 0.5 ммоль/л Pu(VI), после озонирования в течение 1 ч и барботирования  $N_2$  в течение 7 мин при 20°C обнаружен Pu(VII) и 1% Pu(VI).

Пропускание озono-кислородной смеси (0.7 об%  $O_3$ ) через 12 мл раствора NaOH, содержащего суспензию  $(3-5) \times 10^{-4}$  моль/л  $Pu(OH)_4$ , со скоростью 5–8 л/ч приводит к растворению суспензии и появлению Pu(VII). В растворе 1 моль/л NaOH время появления Pu(VII) составляет 84 мин, при концентрациях щелочи 0.5 и 2–8 моль/л время растет [101].

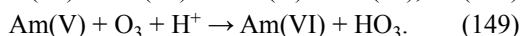
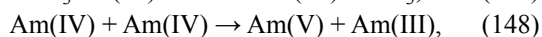
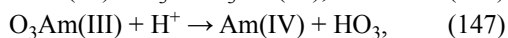
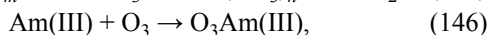
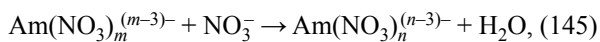
Их щелочных растворов Pu(VII), приготовленных озонированием Pu(VI), были получены соединения Pu(VII) с  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co(NH_3)_6^{3+}$ ,  $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ , соединения с вероятным составом  $CsPuO_4$  [88], синтезированы монокристаллы и определены структуры  $K_3PuO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  [116], смешанно-катионных солей с анионом  $PuO_4(OH)_2^{3-}$  [117], натриевой соли Pu(VII) [89], моногидратов рубидиевых и цезиевых солей Pu(VII) [90, 92].

После получения семивалентных нептуния и плутония встал вопрос о возможности существования восьмивалентного плутония. В работе [118] были получены результаты, свидетельствующие, по мнению авторов, об образовании плутония(VIII) при озонировании щелочных растворов плутония(VI). Однако другими авторами эти результаты не были подтверждены [119]. Поэтому необходимы дополнительные исследования в независимых научных центрах.

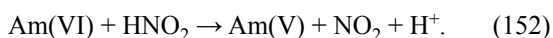
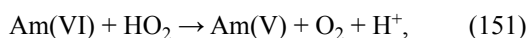
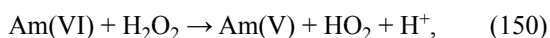
**Америций.** В растворе 0.2 моль/л  $\text{HNO}_3$  озон частично окисляет следовые количества  $\text{Am(III)}$ , 25%  $\text{Am}$  не соосаждается с  $\text{LaF}_3$  [120]. Хотя эти результаты не подтверждены [121], сообщается [122] об окислении миллимолярных количеств  $\text{Am(III)}$  в растворе  $\text{HNO}_3$  при пропускании смеси  $\text{O}_2\text{--O}_3$  ( $[\text{O}_3]_{\text{газ}} = 180 \text{ мг/л}$ , или 9 об%) со скоростью 10 л/ч через объем раствора 365–435 мл. Концентрация  $\text{O}_3$  в растворе 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  составляла 3.6–3.9 ммоль/л. Полученные данные приведены ниже.

| $T, ^\circ\text{C}$ | $[\text{HNO}_3],$<br>моль/л | $[\text{Am(III)}],$<br>ммоль/л | $[\text{Am(V)}],$<br>ммоль/л | $[\text{Am(VI)}],$<br>ммоль/л |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 25                  | 0.6                         | 3.36                           | $0.21 \pm 0.08$              | $0.18 \pm 0.09$               |
| 80                  | 0.6                         | 3.36                           | $0.18 \pm 0.09$              | $<0.03$                       |
| 25                  | 1.0                         | 2.78                           | $0.34 \pm 0.18$              | $<0.03$                       |
| 80                  | 1.0                         | 2.78                           | $0.37 \pm 0.1$               | $<0.03$                       |

Предполагается [122], что окисление  $\text{Am(III)}$  происходит с переносом атома О, подобно реакциям  $\text{O}_3$  с  $\text{U(IV)}$ ,  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Pu(III)}$ ,  $\text{Pu(IV)}$ . Но у этих ионов потенциалы пар  $\text{M}^{n+2}/\text{M}^n$  близки к 1 В [2], у пары  $\text{AmO}_2^+/\text{Am}^{3+}$  он равен 1.73 В [2]. Скорость реакций с переносом О крайне низкая. Вероятно, в изученной системе имеет место реакция возбужденного  $\text{Am(III)}$

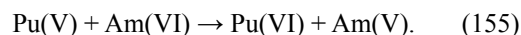
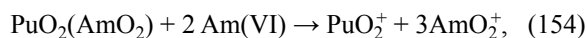
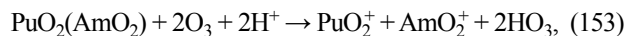


Радикал  $\text{OH}$  окисляет  $\text{Am(III)}$  и  $\text{Am(V)}$ . Возможно, радикал  $\text{NO}_3$  реагирует с  $\text{Am(V)}$  и превращается в  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HNO}_2$ , которые восстанавливают  $\text{Am(VI)}$



Так называемый высокофононовый  $\text{PuO}_2$  содержит до 5%  $^{241}\text{Am}$ . Его растворяют в  $\text{HNO}_3$ , исполь-

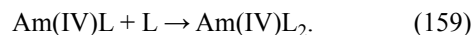
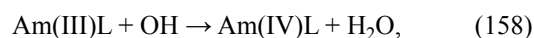
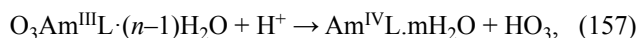
зуя озон. Для ускорения растворения добавляют  $\text{Am(III)}$  [122, 123]. При пропускании  $\text{O}_3$  через раствор  $\text{HNO}_3$  со взвесью  $\text{PuO}_2(\text{AmO}_2)$  идут реакции (42), (145)–(152), а также реакции



Выше отмечалось, что ионы трех- и четырехвалентных  $f$ -элементов взаимодействуют с паравольфраматом и образуют декавольфраматы. Озонирование суспензии, полученной смешением растворов  $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Na}_5\text{HW}_6\text{O}_{21}$ , ведет к появлению  $\text{Am(IV)}$ , (V) и (VI) [124].  $\text{Am(III)}$  в присутствии ненасыщенных гетерополианионов  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  и  $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ , L, озоном окисляется до  $\text{Am(IV)}$  в интервале pH 1–3.5 [125]. В растворе, содержащем 0.1 ммоль/л  $\text{Am(III)}$  и 0.2 ммоль/л L (pH 2–3.5), при пропускании смеси  $\text{O}_2\text{--O}_3$  за 2 ч 90 % америция перешло в  $\text{Am(IV)}$ . В растворе 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  скорость окисления снижается. При непрерывном потоке газовой смеси концентрация  $\text{O}_3$  была 0.27 ммоль/л. Определяемая по убыли  $\text{Am(III)}$  скорость реакции передается уравнением

$$-d[\text{Am(III)}]/dt = d[\text{Am(IV)}]/dt = k[\text{Am(III)}].$$

В растворах с pH 4 и выше реакция не идет. В этих условиях  $\text{Am(III)}$  существует в виде комплекса  $\text{AmL}_2$  и не взаимодействует с  $\text{O}_3$ . При снижении pH прочность комплекса  $\text{AmL}_2$  снижается, растет доля комплекса  $\text{AmL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , протекают реакции

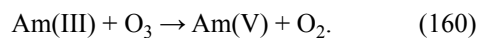


$\text{Am(IV)}$  в растворе 13 моль/л  $\text{NH}_4\text{F}$  под действием озона (5% в газовой смеси) при 25°C перешел в  $\text{Am(VI)}$ .  $\text{Am(III)}$  в растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  озоном не окисляется [126]. Имеющихся данных недостаточно, чтобы судить о механизме окисления. Можно предположить, что озон образует комплекс с фторид-ионами, потенциал пары  $\text{O}_3/\text{O}_2$  снижается, озон не может окислить  $\text{Am(III)}$ , хотя потенциал пары  $\text{Am}^{\text{IV/III}}$  уменьшается.

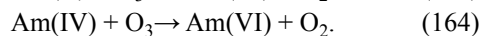
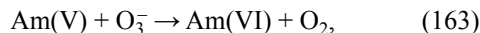
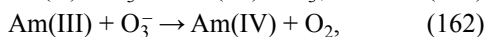
Одним из способов приготовления  $\text{Am(VI)}$  и  $\text{Am(V)}$  является окисление  $\text{Am(III)}$  озоном в карбонатных растворах [127, 128].  $\text{Am(III)}$  в раство-

ре 40%  $K_2CO_3$  под действием озона окислялся до  $Am(V)$  и выпадал в виде  $KAmO_2CO_3$ . При подкислении  $Am(V)$  переходил в раствор, озон окислял его до  $Am(VI)$  [127]. Пропускание смеси  $O_2-O_3$  (5%  $O_3$ ) через 5 мл раствора 0.1 моль/л  $NaHCO_3$ , содержащего взвесь  $Am(OH)_3$  ( $T = 0-90^\circ C$ ), приводило к образованию  $Am(VI)$ . Озонирование  $Am(III)$  в растворе 2 моль/л  $Na_2CO_3$  при комнатной температуре приводит к  $Am(VI)$ , при  $90^\circ C$  образуется  $Am(V)$ , выпадающий в осадок [128]. Нерастворимое соединение  $Am(V)$  возникает при действии озона на  $Am(III)$  в растворах 0.03–0.1 моль/л  $KHCO_3$  [128].

Механизм окисления  $Am(III)$  озоном в карбонатных растворах изучен в работе [129]. При добавлении воды, насыщенной озоном, к раствору 0.2 ммоль/л  $Am(III)$  в 1 моль/л  $NaHCO_3$  остается около трети  $Am(III)$ , две трети превращаются в  $Am(V)$ . Введение в раствор кристаллов  $K_4Fe(CN)_6$  не увеличило содержание  $Am(III)$ , что показывает отсутствие в системе  $Am(IV)$ . В растворе при малом содержании озона протекала реакция



В растворах при избытке озона идут реакции

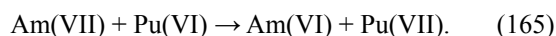


Озон окисляет  $Am(III)$  до  $Am(VI)$  и в нейтральных, и в щелочных (1 моль/л  $NaOH$ ) средах [130]. В воде  $Am(III)$  окисляют, продувая смесь  $O_2-O_3$  1–2 ч ( $T = 90^\circ C$ ), pH раствора должен быть не ниже 5. В 0.1 моль/л  $NaOH$  при  $25^\circ C$   $Am(III)$  с умеренной скоростью переходит в  $Am(VI)$ , который образует растворимый комплекс желтого цвета. В растворе 1 моль/л  $NaOH$  окисление более медленное.

В средах, близких к нейтральным, окислителями выступают  $O_3$ ,  $O_3^-$ ,  $OH$ , в щелочных –  $O_3^-$ , восстановители –  $H_2O_2$  ( $HO_2^-$ ) и  $O_2^-$ . Реакции подобны реакциям в карбонатных средах.

При пропускании смеси  $O_2-O_3$  ( $[O_3]_{\text{газ}} = 20-50$  мг/л) в течение 30–60 мин через раствор  $Am(VI)$  в 3–4 моль/л  $NaOH$ , охлажденный до  $0^\circ C$ , цвет раствора из желтого стал зеленоватым. Изменился спектр поглощения раствора [131]. Добавление такого раствора к избытку  $Pu(VI)$  в растворе 1 моль/л

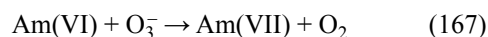
$NaOH$  приводит к быстрому образованию  $Pu(VII)$ , т. е.



Америций был в семивалентном состоянии, так как  $Am(VI)$  не окисляет  $Pu(VI)$  в растворе с концентрацией  $NaOH$  ниже 3 моль/л. По количеству образовавшегося  $Pu(VII)$  оценен выход  $Am(VII)$ . В разных опытах его величина составляла 40–60%. Такой же выход был получен в реакции



При озонировании щелочного раствора  $Am(VI)$  протекает реакция (167)



и реакции  $Am(VII)$  и  $Am(VI)$  с  $HO_2^-$ ,  $O_2^-$  и  $Am(V)$  с  $O_3^-$  и  $Am(VII)$ , подобные реакциям в озонированных щелочных растворах с участием  $Np(VII, VI)$  и  $Pu(VII, VI)$ . Добавляется, как и в случае  $Pu(VII)$ , реакция восстановления  $Am(VII)$  водой. Предполагалось [29], что если повысить в газовой фазе концентрацию  $O_3$ , в растворе она будет также высокой. Это ускорит окисление  $Am(VI)$ , реакция с водой будет играть малую роль. Озонированный  $O_2$  пропускали через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. На стенках ловушки накапливался  $O_3$ . При оттаивании получилась газовая смесь, содержащая высокий процент  $O_3$ . Смесь барботировали через охлажденный щелочной раствор  $Am(VI)$ . Оказалось, что желтый раствор обесцветился, произошло восстановление  $Am(VI)$  из-за реакции (25) – рекомбинации  $O_3^-$ , приводящей к образованию восстановителей. Не исключено, что для получения более высокого выхода  $Am(VII)$  нужно озонировать  $Am(VI)$  в растворе 8 моль/л  $KOH$  при  $-60^\circ C$ , где озонид-ион устойчив [132].

В работе [133] что при озонировании нагретых щелочных растворов, содержащих америций и плутоний, обнаружено улетучивание америция. Авторы связывают это с образованием тетраоксида америция. Но степень окисления улетевшего америция авторы не определяли, и здесь также нужны независимые эксперименты.

*Берклий.* В растворах  $HNO_3$  озон окисляет индикаторные количества  $Bk(III)$  до  $Bk(IV)$  [46]. Смесь  $O_2-O_3$  (10%  $O_3$ ) барботировали определенное время со скоростью 0.1 л/ч через раствор 9 моль/л  $HNO_3$ , содержащий  $10^{-8}-10^{-9}$  моль/л  $^{249}Bk(III)$ . Долю  $Bk(IV)$  определяли, осаждая его с

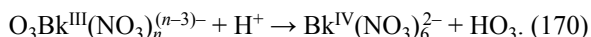
фосфатом циркония. Эта доля  $\theta$  (% Вк в осадке) зависит от времени озонирования,  $\tau$ ; данные представлены ниже

|                                  |   |      |      |      |      |     |     |    |
|----------------------------------|---|------|------|------|------|-----|-----|----|
| $\tau$ , мин                     | 0 | 0.08 | 0.08 | 0.17 | 0.50 | 1.0 | 5.0 | 10 |
| $[\text{Bk}]_0 = 10^{-8}$ моль/л | 3 | 35   | 53   | 57   | 49   | 32  | 4   | 4  |
| $[\text{Bk}]_0 = 10^{-9}$ моль/л | 3 | 35   | 53   | 57   | 49   | 32  | 4   | <1 |

Данные по влиянию  $[\text{HNO}_3]$  на максимальный процент соосаждения Вк ( $10^{-9}$  моль/л) с фосфатом циркония приведены ниже.

|                           |                  |     |     |     |
|---------------------------|------------------|-----|-----|-----|
| $[\text{HNO}_3]$ , моль/л | 1.0 <sub>2</sub> | 3.0 | 5.0 | 9.0 |
| % Вк в осадке             | 91               | 61  | 57  | 50  |

Механизм окисления следовых количеств Вк(III) подобен механизму окисления Се(III). В растворе  $\text{HNO}_3$  берклий(III) существует в виде  $\text{Bk}(\text{NO}_3)_m^{(m-3)-}$ , который при термическом возбуждении присоединяет дополнительный ион  $\text{NO}_3^-$



Далее идут реакции Вк(III) с  $\text{OH}$  и  $\text{NO}_3$  радикалами, Вк(IV) с  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{HNO}_2$ .

Неполнота окисления Вк(III) в концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  и убыль Вк(IV) в течение озонирования после достижения максимума окисления связаны с образованием пероксиазотистой кислоты и её гидролизом.

Окисление  $2.44 \times 10^{-5}$  моль/л Вк(III) в растворе 10 моль/л  $\text{HNO}_3$  протекало в токе  $\text{O}_2\text{--O}_3$  (10 мас%) со скоростью 0.1 л/мин. Время озонирования 30 с, через 15 мин достигается окисление около 50% [47] (оценено по рис. 3 работы [47] с использованием молярного коэффициента погашения Вк(IV)  $\epsilon_{350}$ , равного  $4250 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Берклий(III) с концентрацией  $(5\text{--}8) \times 10^{-5}$  моль/л полностью окисляется озоном в растворе 9 моль/л  $\text{HNO}_3$  [134]. Смесь  $\text{O}_2\text{--O}_3$  ( $[\text{O}_3]_{\text{газ}} = 10 \text{ мас\%}$ ) пропускали через раствор Вк(III) со скоростью 0.1 л/мин в течение 1 мин. За это время оптическая плотность при 350 нм достигла только ~30% от значения  $D_{\text{max}}$ , отвечающего полному окислению Вк. Рост  $D$  продолжался несколько десятков минут. Увеличение  $D$ , т.е. концентрации Вк(IV), со временем происходит по реакции первого порядка относительно Вк(III). Константа скорости

первого порядка  $k' = 1.25 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (среднее из 4 опытов). Концентрация  $\text{O}_3$  в растворе, по оценке авторов работы [134], в 10 раз превышает  $[\text{Bk}(\text{III})]$ , т.е. близка к  $8 \times 10^{-4}$  моль/л. Отсюда бимолекулярная константа скорости окисления Вк(III)  $k_{\text{бим}} = 1.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что превышает  $k_{\text{бим}}$  для Се(III) ( $0.21 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  в растворе 8.9 моль/л  $\text{HNO}_3$ ).

В работе [135] изучено окисление озоном Вк(III) с концентрацией  $10^{-7}$  моль/л в растворах 0.05–10 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Газовую смесь, содержащую 0.1–1.6 об%  $\text{O}_3$ , пропускали через 2.5 мл раствора со скоростью 2 л/ч ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) в течение 20–240 мин. Вк(IV) определяли, осаждая его с иодатом тория(IV). При содержании озона 1.6 об% процент Вк(IV) зависит от  $[\text{HNO}_3]$

|                           |            |            |           |            |             |             |
|---------------------------|------------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| $[\text{HNO}_3]$ , моль/л | 0.05       | 0.4        | 2.0       | 5.0        | 8.0         | 10          |
| Вк(IV), %                 | $24 \pm 5$ | $17 \pm 9$ | $9 \pm 5$ | $10 \pm 7$ | $39 \pm 20$ | $80 \pm 15$ |

В растворе 10 моль/л  $\text{HNO}_3$  процент Вк(IV) зависит от  $[\text{O}_3]_{\text{газ}}$ :

|                                   |            |            |            |             |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| $[\text{O}_3]_{\text{газ}}$ , об% | 0.1        | 0.4        | 1.0        | 1.6         |
| Вк(IV), %                         | $12 \pm 3$ | $23 \pm 5$ | $51 \pm 4$ | $80 \pm 16$ |

Авторы работы [135] рассматривают почти такие же реакции, какие были приведены нами для окисления Вк(III) озоном.

Из результатов, представленных в данном разделе, следует, что нано- и субмикро-количества Вк(III) могут быть окислены озоном в растворе  $\text{HNO}_3$  почти на 100%.

Индикаторные количества берклия извлекаются из раствора солей соосаждением с карбонатом лантана, и затем озонированием взвеси карбоната лантана в растворе 0.5 моль/л  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до 80% берклия переходит в раствор в виде Вк(IV). Увеличение времени озонирования от 10 до 60 мин не влияет на выход Вк(IV) [56].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена устойчивость озона в нейтральных, кислых, щелочных и карбонатных растворах. В нейтральных озон отщепляет атом О, который становится началом цепного разложения  $\text{O}_3$ . Анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{OH}^-$  образуют комплексы с  $\text{O}_3$  и тем самым инициируют его разложение. Продуктами разложения  $\text{O}_3$  и последующих превращений являются радикалы  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  и молекулы  $\text{HO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Фосфат- и карбонат ионы и  $\text{HNO}_3$  реаги-

руют с ОН-радикалами и блокируют цепной процесс. Образующаяся из азотной пероксиазотистая кислота выступает и окислителем и в результате гидролиза источником восстановителей. В растворах 1 моль/л  $\text{NaHCO}_3$  и 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  озон образует комплексы с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , устойчивость его значительно возрастает. В щелочной среде  $\text{O}_3$  трансформируется в  $\text{O}_3^-$ , но при высокой концентрации  $\text{O}_3$  в газовой фазе в щелочном растворе образуются восстановители.

Проанализированы реакции  $\text{O}_3$  с  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{U(IV)}$ ,  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{VI}$ ,  $\text{Pu(III)}$ ,  $\text{IV}$ ,  $\text{VI}$ ,  $\text{Am(III)}$ ,  $\text{IV}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{VI}$ ,  $\text{Bk(III)}$ . Реакции с катионами протекают через предварительное образование анионных комплексов и затем комплексов с  $\text{O}_3$ . Оценена константа равновесия для реакции образования комплекса  $\text{O}_3$  с  $\text{Pu(NO}_3)_n^{(n-4)-}$  в растворе 4 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Значение константы составляет  $4.5 \times 10^5$  л/моль. Решающую роль играет величина окислительного потенциала пары  $\text{M}^{n+1/n}$ . Например, в растворе  $\text{HClO}_4$  озон не окисляет  $\text{Ce(III)}$ , но окисляет его в растворах  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которых за счет образования более прочного комплекса  $\text{Ce(IV)}$ , чем  $\text{Ce(III)}$  происходит уменьшение потенциала этой пары

В растворах ацетонитрила озон окисляет  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{Pr(III)}$ ,  $\text{Tb(III)}$  до четырехвалентного состояния. Не исключено, что подобная методика окажется эффективной для получения актинидов в четырехвалентном состоянии.

$\text{U(IV)}$  и  $\text{Pu(III)}$  в растворе  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  в растворе  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Am(III)}$  в растворе  $\text{NaHCO}_3$  окисляются озоном с переносом атома  $\text{O}$  от молекулы  $\text{O}_3$ .  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Bk(III)}$  в растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{U(IV)}$  и  $\text{Am(III)}$  в растворе ненасыщенных гетерополианионов,  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(V)}$  в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  окисляются в результате переноса заряда от иона металла к  $\text{O}_3$ , а  $\text{Np(VI)}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Pu(VI)}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Am(VI)}$ ,  $\text{V}$  в щелочных растворах окисляются озонид-ионом, т.е. в результате переноса заряда от иона металла к  $\text{O}_3^-$ .

Озон был использован при растворении прокаленного  $\text{PuO}_2$  в  $\text{HNO}_3$ . Для ускорения процесса применяют катионы-катализаторы  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ce(III)}$  или анионы некоторых кислот. Растворение в азотной кислоте высокофонового  $\text{PuO}_2$ , т.е. диоксида плутония, содержащего америций-241, ускоряется в присутствии  $\text{Am(III)}$ .

Перспективы использования озона в химии актинидов рассмотрены в работе [136].

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят д.х.н. Г.В.Сидоренко за тщательное редактирование рукописи и полезные советы.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffith W.P. // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 219–221. P. 259.
2. Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1.
3. Kläning U.K., Sehested K., Holcman J. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89, N 5. P. 760.
4. Bennett L.E., Warlop Ph. // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29, N 10. P. 1975.
5. Ершов Б.Г., Морозов П.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83, № 8. С. 1457.
6. Панич Н.М., Ершов Б.Г. // ЖФХ. 2008. Т. 82, № 8. С. 1423.
7. Staehelin J., Hoigné J. // Environ. Sci. Technol. 1982. Vol. 16, N 10. P. 676.
8. Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 18. P. 4144.
9. Sehested K., Holcman J., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87, N 11. P. 1951.
10. Bühler R.E., Staehelin J., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 12. P. 2560.
11. Bezbarua B.K., Reckhow D.A. // Ozone: Sci. Eng. 2004. Vol. 26. P. 345.
12. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17, N 3. P. 1027.
13. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Fischer C., Hart E. // Environ. Sci. Technol. 1991. Vol. 25, N 9. P. 1589.
14. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Hart E. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102, N 16. P. 2667.
15. Staehelin J., Bühler R.E., Hoigné J. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, N 24. P. 5999.
16. Морозов П.А., Ершов Б.Г. // ЖФХ. 2010. Т. 84, № 7. С. 1258.
17. Maruthamuthu P., Neta P. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 82, N 6. P. 670.
18. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2002. Т. 43, № 3. С. 286.
19. Ершов Б.Г., Панич Н.М. // Докл. АН. 2015. Т. 465, № 2. С. 190.
20. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шумков В.Г., Егорова В.П. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 323.

21. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 299.
22. Forni L., Bahnemann D., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 2. P. 255.
23. Тарунин Б.И., Переплётчиков М.Л., Тарунина В.Н., Александров Ю.А. // ЖОХ. 1983. Т. 53, № 5. С. 1114.
24. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24, N 19. P. 2962.
25. Nemes A., Fábíán I., van Eldek R. // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104, N 34. P.7995.
26. Landi V.R., Heidt L.J. // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73, N 7. P. 2361.
27. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 124.
28. Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1986. Vol. 101, N 2. P. 239.
29. Шилов В.П., Николаевский В.Б., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 1. С. 32.
30. Mizino T., Tsuno H., Yamada H. // Ozone: Sci. Eng. 2007. Vol. 29. P. 31.
31. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 292.
32. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П., Пушленков М.Ф., Шумков В.Г. // ЖФХ. 1972. Т. 46, № 8. С. 2149.
33. Шашуков Е.А., Вяткин В.Е., Козлов А.А. // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 6. С. 772.
34. Davis W., de Bruin H.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26, N 6. P. 1069.
35. Остахов С.С., Казаков В.П., Афоничев Д.Д., Рыкова В.В. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 6. С. 503.
36. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
37. Бердников В.М. // ЖФХ. 1973. Т. 47, № 10. С. 2753.
38. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиоллиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
39. Гоголев А.В., Макаров И.Е., Федосеев А.М., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1986. Т. 20, № 4. С. 229.
40. Шилов Е.А., Степанова З.С. // ЖФХ. 1950. Т. 24, № 7. С. 820.
41. Лобачев В.Л., Рудаков Е.С. // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 5. С. 422.
42. Farragi M., Recht I. // Israel At. Energy Commis. Rapp. 1967. N 1128. P. 136.
43. Левин В.И., Корпусов Г.В., Манько Н.М., Патрушева Е.М., Прохорова Н.М., Платонов Г.Ф. // Атом. энергия. 1963. Т. 14, № 2. С. 133.
44. Шилов В.П. // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 10. С. 1915.
45. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 2. С. 206.
46. Myasoedov B.F., Chepovoy V.I., Lebedev I.A. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1975. Vol. 22, N 4. P. 233.
47. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 476.
48. Никитина Г.П., Егорова В.П., Мифтахутдинова И.Х. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 692.
49. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 256.
50. Шилов В.П., Гоголев А.А., Федосеев А.М., Перминов В.П. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 339.
51. Willard H.H., Merritt L.L. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1942. Vol. 14, N 6. P. 486.
52. Гоголев А.В., Шилов В.П., Перминов В.П. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 202.
53. Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 120.
54. Шилов В.П., Юсов А.Б., Соколова М.Н., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 203.
55. Bailey A.J., Griffith W.P., Marsden S.R., White A.J.P., Williams D.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 3673.
56. Myasoedov B.F., Chepovoy V.I., Lebedev I.A. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1973. Vol. 15, N 1. P. 39.
57. Payne G.F., Peterson J.R. // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 126, N 1–2. P. 371.
58. Li X., Dong W., Qi Y., Wang D., Yang P. // Polyhedron. 1991. Vol. 10. P. 479.
59. Varlashkin P.G., Begun G.M., Peterson J.R. // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 109, N 1. P. 123.
60. Gordon G., Taube H. // Inorg. Chem. 1962. Vol. 1, N 1. P. 69.
61. Вайгель Ф. Уран // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 186.
62. Bagnall K.W., Laidler J.B. // J. Chem. Soc. 1964. P. 2693.
63. Казаков В.П., Паршин Г.С., Булгаков Р.Г., Хамидулина Л.А., Афоничев Д.Д. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 2. С. 199.
64. Казаков В.П. Хемилюминесценция уранила, актиноидов и d-элементов. М.: Наука, 1980. 176 с.
65. Шилов В.П., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 200.
66. Newton T.W., Baker F.B. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 8. P. 1166.
67. Юсов А.Б., Шилов В.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 1957.
68. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 845.
69. Mao Y., Bakas A. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35, N 13. P. 3925.
70. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М., Муази Ф. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 5. С. 393.

71. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 874.
72. Гоголев А.В., Шилов В.П., Перминов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 204.
73. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шумков В.Г., Егорова В.П. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 6. С. 957.
74. Федосеев А.М., Гоголев А.В., Шилов В.П., Чарушникова И.А., Макаренков В.И., Перминов В.П. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 502.
75. Шилов В.П., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 297.
76. Чайхорский А.А., Матюженко М.Ю., Беляев Ю.И. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 850.
77. Шилов В.П., Степанова Е.С., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 1. С. 80.
78. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 194.
79. Rao D., Hess N.J., Felmy A.R., Moore D.A. // Radiochim. Acta. 1999. Vol. 84, N 3. P. 159.
80. Гоголев А.В., Шилов В.П. // ЖОХ. 2014. Т. 84, № 8. С. 1239.
81. Крот Н.Н., Гельман А.Д. // ДАН СССР. 1967. Т. 177, № 1. С. 124.
82. Шашуков Е.А., Козлов А.А. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. С. 237.
83. Мефодьева М.П., Крот Н.Н., Афонасьева Т.В. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 245.
84. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1996. Т. 30, № 4. С. 255.
85. Пикаев А.К., Шилов В.П. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1978. №9. С.2136.
86. Блохин В.И., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 5. С. 792.
87. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
88. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
89. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 491.
90. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Григорьев М.С., Перминов В.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 221.
91. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 481.
92. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 212.
93. Крот Н.Н., Григорьев М.С., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 407.
94. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 385.
95. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 193.
96. Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Бессонов А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 14.
97. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Чарушникова И.А., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 128.
98. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 447.
99. Никонов М.В., Тананаев И.Г., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 1. С. 10.
100. Никонов М.В., Бессонов А.А., Крот Н.Н., Перминов В.П. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 2. С. 237.
101. Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Гарнов А.Ю., Юсов А.Б., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 5. С. 437.
102. Rabideau S.W., Masters B.J. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 67, N 2. P. 318.
103. Никитина Г.П., Иохин Б.С., Жаркова И.Н., Иванов Ю.Е. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 5. С. 584.
104. Никитина Г.П., Иванов Ю.Е., Шумков В.Г., Егорова В.П. // Радиохимия. 1995. Т. 41, № 6. С. 502.
105. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 214.
106. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 221.
107. Иванов Ю.Е., Никитина Г.П. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 3. С. 228.
108. Никитина Г.П., Егорова В.П., Иванов Ю.Е. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 6. С. 487.
109. Гелис В.М., Шумилова Ю.В., Ершов Б.Г., Масленников А.Г., Милютин В.В., Селиверстов А.Ф. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 214.
110. Комков Ю.А., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1968. Т. 10, № 6. С. 625.
111. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2351.
112. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 337.
113. Шилов В.П., Гоголев А.В., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1998. Т. 32, № 5. С.395.
114. Шилов В.П., Буданцева Н.А. // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 6. С. 546.
115. Перетрухин В.Ф., Делегард К., Шилов В.П. // Матер. Междунар. семинара «Фундаментальные свойства плутония». Саров: ВНИИЭФ, 9–13 сентября 2013 г. С. 279, 284.
116. Чарушникова И.А., Крот Н.Н., Старикова З.А., Полякова И.Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 3. С. 193.
117. Григорьев М.С., Крот Н.Н., Чарушникова И.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 204.

118. Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 4. С. 312.
119. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.A., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, N 9. P. 5274.
120. Ward M., Welch G.A. // J. Chem. Soc. 1954. Part 4. P. 4038.
121. Пеннемен Р., Эспри Л. Обзор работ по химии америция и кюрия: Докл. 838 Матер. 1-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 7. С. 435.
122. Гелис В.М., Шумилова Ю.В., Ершов Б.Г., Масленников А.Г., Милютин В.В., Харитонов О.В., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бобрицкий А.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 6. С. 516.
123. Boldt A.L., Bray L.A. Patent US 4686019. 1987.
124. Федосеев А.М., Крот Н.Н., Спицын В.И. // Радиохимия. 1986. Т. 28, 1. С. 89.
125. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 36.
126. Asprey L.B., Penneman R.A. // Inorg. Chem. 1962. Vol. 1, N 1. P. 134.
127. Яковлев Г.Н., Косяков В.Н. Спектрофотометрическое исследование поведения ионов америция в растворах: Докл. 676 // Матер. 1-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 7. С. 445.
128. Coleman J.S., Keenan T.K., Jones L.N., Carnall W.T., Penneman R.A. // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 58.
129. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 6. С. 522.
130. Penneman R.A., Coleman J.S., Keenan T.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 17, N 1/2. P. 138.
131. Крот Н.Н., Шилов В.П., Николаевский В.Б., Пикаев А.К., Гельман А.Д., Спицын В.И. // ДАН СССР. 1974. Т. 217, № 3. С. 589.
132. Николаевский В.Б., Шилов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 209.
133. Никонов М.В., Киселев Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 12.
134. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 659.
135. Баранов Ю.И., Козлов А.А., Кривохатский А.С., Куликов С.М., Шашуков Е.А. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 41.
136. Ershov B.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 317. P. 1059.