

ПЕРСУЛЬФАТ-ИОН В ХИМИИ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**, Б. Ф. Мясоедов***

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4;
e-mail: *ShilovV@ipc.rssi.ru; **A.Fedosseev@gmail.com; ***bfmyas@mail.ru*

Получена 09.04.2020, после доработки 20.05.2020, принята к публикации 21.05.2020

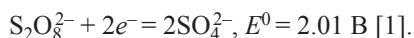
Рассмотрены свойства и устойчивость иона $S_2O_8^{2-}$ и механизмы его реакций с ионами *f*-элементов в водных растворах в широком диапазоне pH. $S_2O_8^{2-}$ превращается в ион-радикалы SO_4^- . Разложение ускоряют ионы H^+ , OH^- , Ag^+ , Co^{2+} и другие. При разложении в растворах с $[H^+] > 0.5$ или $[OH^-] > 0.5$ моль/л образуется монопероксосерная кислота, гидролиз ее генерирует H_2O_2 . Радикалы SO_4^- окисляют ионы *f*-элементов и переводят ионы OH^- и CO_3^{2-} в радикалы-окислители OH и CO_3^- , трансформируют ионы $H_2PO_4^-$, NO_3^- в соединения-восстановители. В аэрированных щелочных растворах радикалы OH превращаются в ион-радикалы O_2^- , которые окисляют Np(VI), Pu(VI) и Am(VI) до семивалентного состояния. В слабокислых растворах гетерополисоединений радикалы SO_4^- переводят Tb(III), Am(III), Cm(III), Cf(III) в четырехвалентное состояние. Смесь Ag^+ и $S_2O_8^{2-}$ используется для окисления Np(VI) до Np(VII) в щелочной среде, Pu^{4+} до PuO_2^{2+} в кислых растворах, Am(III) до Am(IV) в растворах H_3PO_4 и в присутствии гетерополисоединений в растворах 5 моль/л HNO_3 или 3 моль/л H_2SO_4 , Am^{3+} до AmO_2^{2+} в растворах кислот. Разложение $S_2O_8^{2-}$ на радикалы происходит при фото- и радиационном облучении. Реакции окисления ионов *f*-элементов радикалами SO_4^- протекают по закону скорости нулевого порядка. Еще одна группа реакций – взаимодействие $S_2O_8^{2-}$ с ионами NpO_2^+ , Pu^{3+} , Am^{3+} . Реакции совершаются со скоростью первого порядка относительно *f*-иона. В случае U^{4+} , Np^{4+} в кислых средах, Pu(IV) в растворе K_2CO_3 образуются комплексы указанных ионов с $S_2O_8^{2-}$. Комплексы распадаются по закону скорости первого порядка. Намечены исследования реакций с участием $S_2O_8^{2-}$ и ионов *f*-элементов, в том числе во фторидных растворах, содержащих актиниды и продукты деления, и реакции радикалов SO_4^- при низких температурах для получения актинидов в высших степенях окисления.

Ключевые слова: персульфат-ион, водные растворы, лантаниды, актиниды, окислительно-восстановительные реакции, кинетика, механизмы реакций

DOI: 10.31857/S0033831120050020

Персульфат (пероксидисульфат)-ион является сильным окислителем, поэтому он используется в научных исследованиях и аналитической практике. В данном обзоре рассмотрена устойчивость персульфата в разных средах и его взаимодействие с ионами *f*-элементов в водных растворах разного состава.

Стандартный окислительный потенциал персульфат-иона



Персульфат-ион – двух электронный окислитель. Стандартные потенциалы полуреакций:

полуреакция 1: $S_2O_8^{2-} + e^- = SO_4^- + SO_4^{2-}$, $E_1 = 1.45 \text{ В [2];}$

полуреакция 2: $SO_4^- + e^- = SO_4^{2-}$, $E_2 = 2.43\text{--}2.6 \text{ В [2].}$

В работе [3] было показано, что при низкотемпературном радиолизе водных растворов персульфат-ионов первой стадией восстановления $S_2O_8^{2-}$ является образование ион-радикала $S_2O_8^{3-}$. Окислительный потенциал этой стадии должен быть меньше 1.45 В, так как часть свободной энергии затрачивается на разложение $S_2O_8^{3-}$.

Исследованию устойчивости $S_2O_8^{2-}$ в водных растворах посвящен ряд работ (экспериментальных) и несколько обзоров, в том числе недавно опубликованный [4]. Термическое разложение $S_2O_8^{2-}$ в растворах 0.1 моль/л NaOH–5 моль/л $HClO_4$ изучено в работе [5]. Вода в растворах была обогащена $H_2^{18}O$. Наряду с кинетикой убыли $S_2O_8^{2-}$ определяли изотопный состав выделяющегося O_2 (табл. 1).

Таблица 1. Источник кислорода при разложении $S_2O_8^{2-}$ в воде, обогащенной $H_2^{18}O$, $t = 50^\circ C$ [5]

Раствор	pH	% O_2 из H_2O	$O_2(H_2O)/O_2(S_2O_8^{2-})$
0.1 моль/л NaOH	13.0	100	∞
Фосфатный буфер	2.6	94	16.00
0.1 моль/л $HClO_4$	1.0	29	0.41
0.5 моль/л $HClO_4$	0.3	0	0.00

Разложение $S_2O_8^{2-}$ протекает по закону скорости первого порядка. Константа скорости при $50^\circ C$ в растворе 0.1 моль/л NaOH равна $1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и не зависит от ионной силы ($I = 0.1\text{--}1.0$ моль/л). В растворе 0.1 моль/л $HClO_4$ константа уменьшается от 9.52×10^{-6} до $4.63 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ с ростом I (0.1–1.0 моль/л). Это указывает на взаимодействие противоположно заряженных частиц в кислом растворе. Переход от 0.1 к 0.4 моль/л $HClO_4$ увеличивает скорость реакции, которая описывается уравнением

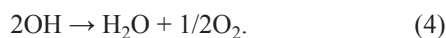
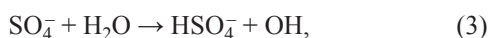
$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_1[S_2O_8^{2-}] + k_2[H^+][S_2O_8^{2-}], \quad (1)$$

где $k_1 = 1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 5.83 \times 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Энергия активации в диапазоне температур $50\text{--}90^\circ C$ некатализируемой и катализируемой реакции равна 140 и 109 кДж/моль соответственно.

Было найдено, что при разложении $S_2O_8^{2-}$ в щелочной, нейтральной и слабокислой среде ($[HClO_4] = 0.5$ моль/л) выделяется кислород, в кислых растворах (2–5 моль/л $HClO_4$) образуется кислота Каро H_2SO_5 , которая в дальнейшем гидролизуется до H_2O_2 (табл. 2).

Авторы работы [5] предлагают следующий механизм некатализируемого процесса:



Стандартный потенциал $OH, H^+/H_2O$ равен 2.56 В [6]. В то же время потенциал пары OH/OH^- при пересчете предыдущего значения потенциала к pH 14 составляет 1.73 В. По другим данным, стандартный потенциал пары OH/OH^- равен 1.90 В [2]. Поэтому, по нашему мнению, в растворе 0.1 моль/л NaOH идут реакции

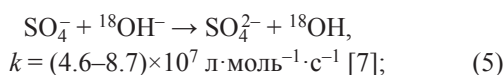
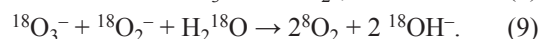
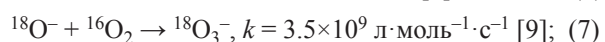
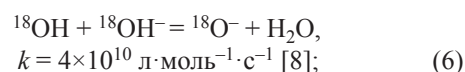


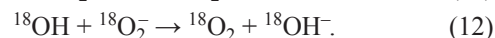
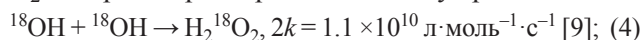
Таблица 2. Отношение кислорода к кислоте Каро, образованной при разложении $S_2O_8^{2-}$ в растворах 0.5–5 моль/л $HClO_4$ при $50^\circ C$

$[HClO_4]$, моль/л	$k \times 10^5, \text{ с}^{-1}$	O/H_2SO_5
0.5	2.5	∞
1.0	4.7	0.51
1.5	7.5	0.18
2.0	11.5	0.03
5.0	2.5×10^3	0.00

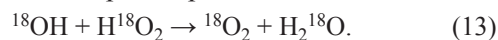
^a $k = k_1 + k_2[H^+]$.



Эта схема описывает 100%-ный выход O_2 из H_2O . В растворах с pH ниже 12 идут реакции



В более кислых растворах



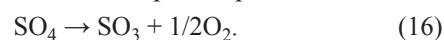
Катализируемой ионом H^+ реакции разложения $S_2O_8^{2-}$ предшествует протонирование



Авторы работы [5] установили, что при $50^\circ C$ в растворах, содержащих от 0.1 моль/л NaOH до 0.5 моль/л $HClO_4$, выделяется O_2 , в более кислых растворах появляется кислота Каро. В растворе 0.1 моль/л NaOH весь кислород образуется из воды, в буферных растворах и растворе с pH 1 – частично из воды, частично из $S_2O_8^{2-}$, в растворе 0.5 моль/л $HClO_4$ – полностью из персульфата. Поэтому авторы работы [5] считают, что $HS_2O_8^-$ исчезает по схеме



В разбавленном кислом растворе



В более кислом растворе

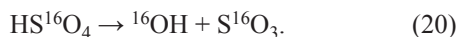
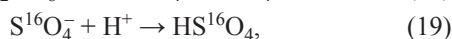
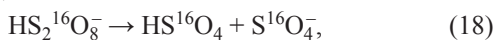


Уравнение (17) не отражает влияние H^+ , хотя реакция идет в растворах с $[H^+] > 1$ моль/л. Реакции (15)–(17) вызвали сомнение у авторов работы [10]. С помощью ${}^{18}O$, введенного в пероксидную

группу $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, показано, что в растворах H_2SO_4 (0.1–10 г-экв/л) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ разлагается с выделением пероксидного кислорода, то есть гидролизуеться сначала до H_2SO_5 с разрывом связи S–O, подтверждая предположение, высказанное в работе [11]. H_2SO_5 в растворе кислоты гидролизуеться до H_2O_2 и затем до O_2 с сохранением связи O–O. В растворе 0.1–0.2 г-экв/л кислоты H_2SO_5 разлагается с разрывом связи O–O.

Утверждение о разрыве связи S–O в растворах с $[\text{H}^+] > 0.5$ моль/л вполне объясняет полученные результаты и в работе [5] и [10]. Однако предположение о появлении H_2SO_5 в растворе 0.1–0.2 г-эка/л H^+ не согласуется с данными работы [5], где показано, что H_2SO_5 образуется в растворах с $[\text{H}^+] > 0.5$ г-экв/л.

Мы считаем, что в слабокислом растворе после реакции (14) имеют место реакции (персульфат содержит ^{16}O)

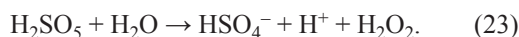
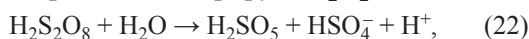


Поэтому часть H_2O_2 и затем O_2 содержат ^{16}O , происходящий из персульфата. С ростом концентрации HClO_4 до 0.5 моль/л все ион-радикалы SO_4^- переходят в HSO_4 . В результате реакции (20) и рекомбинации радикалов ^{16}OH возникает $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$, а затем по реакциям (10) и (13), но с участием ^{16}OH образуется $^{16}\text{O}_2$.

В растворах 1–5 моль/л HClO_4 происходит протонирование HS_2O_8^-

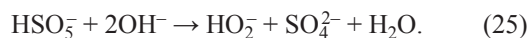
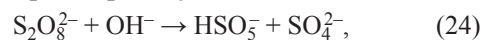


И затем согласно работы [10] образуется кислота Каро, гидролиз ее генерирует H_2O_2



Разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ускоряется в растворах NaOH [12, 13]. Этот процесс изучен в растворах 0.1–2 моль/л NaOH , содержащих 0.04 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [13]. При 80°C в растворе 0.1 моль/л NaOH константа скорости 1-го порядка k изменяется от 82.3×10^{-6} до $65.4 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ с увеличением I от 0.22 до 2.12 моль/л. В растворе 1 моль/л NaOH k растет от 91.4×10^{-6} до $106.5 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ с повышением I от 1.12 до 2.12 моль/л. Скорость разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ увеличивается пропорционально $[\text{OH}^-]$. Авторы работы [13] предположили, что в щелочных рас-

творах идут реакции (2)–(4) и взаимодействуют $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и OH^- , образуя кислоту Каро, которая в щелочном растворе гидролизуеться



Далее рассмотрим реакции персульфата с ионами лантанидов и актинидов.

Лантаниды. Персульфат был использован для окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} в растворах кислот и Tb(III) до Tb(IV) в растворах гетерополисединений

Церий. В работе [14] изучена кинетика окисления Ce^{3+} ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в водном растворе H_2SO_4 в присутствии Ag^+ . В растворе 0.5 моль/л H_2SO_4 , содержащем 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и 5×10^{-5} моль/л Ag^+ , при 35°C в интервале концентраций Ce^{3+} 5.6×10^{-6} – 5.6×10^{-4} моль/л реакция протекает по закону скорости нулевого порядка, $k_0 = 0.91 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. В тех же условиях, но при $[\text{Ce}^{3+}] = 2.8 \times 10^{-4}$ моль/л, k_0 увеличивается от 0.9×10^{-8} до $8.87 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ с ростом $[\text{Ag}^+]$ от 0.5×10^{-4} до 5×10^{-4} моль/л, т.е. порядок по $[\text{Ag}^+]$ первый.

Зависимость k_0 от $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ носит нелинейный характер. В растворе 0.5 моль/л H_2SO_4 + 5×10^{-5} моль/л Ce^{3+} при 35°C k_0 увеличивается от 0.5×10^{-8} до $2.95 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ с ростом $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ от 0.01 до 0.10 моль/л. Повышение $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ от 0.1 до 1 моль/л снижает k_0 от 2.44×10^{-8} до $0.15 \times 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Увеличение концентрации кислоты до 3 моль/л не влияет на k_0 . Введенный ион HSO_4^- тормозит реакцию. Энергия активации (35 – 50°C) составляет 39 кДж/моль. Авторы работы [14] считают, что Ag^+ реагирует с $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8^-$. При этом возникают Ag^{2+} и SO_4^- , которые окисляют Ce^{3+} .

Фотоокисление Ce^{3+} в азированном растворе 0.4 моль/л H_2SO_4 в присутствии 0.01 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ изучено в работе [15]. Механизм включает фотовозбуждение Ce^{3+} и его реакцию с ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, приводящую к образованию Ce^{4+} .

Окисление Ce^{3+} смесью AgNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_9$ в растворах HNO_3 исследовано в работах [16, 17]. В растворах 0.1–10 моль/л HNO_3 при $\sim 23^\circ\text{C}$ Ce^{3+} с концентрацией 10^{-6} – 10^{-4} моль/л окисляется смесью 0.01 моль/л AgNO_3 и 0.1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ полностью. Скорость окисления Ce^{3+} увеличивается с ростом $[\text{HNO}_3]$ от 0.5 до 5 моль/л. В растворе 5 моль/л HNO_3 выход Ce(IV) достигает 100%

через 20 мин. В растворах 8–10 моль/л HNO_3 через 5 мин Ce^{3+} переходит в Ce(IV) . Скорость окисления не зависит от концентрации Ce^{3+} в диапазоне 1.6×10^{-5} – 1.8×10^{-4} моль/л. Полнота окисления зависит от $[\text{AgNO}_3]$. При $[\text{AgNO}_3] < 1 \times 10^{-3}$ моль/л окисление Ce^{3+} не наблюдается. В диапазоне концентраций AgNO_3 $(2\text{--}6) \times 10^{-3}$ моль/л окисление неполное, и только при содержании $(8\text{--}10) \times 10^{-3}$ моль/л AgNO_3 достигается 100%-ный выход Ce(IV) . При содержании AgNO_3 ниже 3.9×10^{-3} моль/л наблюдается восстановление Ce(IV) . В растворе 10 моль/л HNO_3 , содержащем 0.01 моль/л AgNO_3 , для заметного окисления Ce^{3+} требуется 5×10^{-3} моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. С увеличением $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ от 3×10^{-3} до 0.1 моль/л выход Ce(IV) изменяется от 70 до 100%, время максимального окисления уменьшается от 4 ч до 5 мин.

Для выяснения механизма реакции к бесцветному раствору AgNO_3 в 1–10 моль/л HNO_3 при комнатной температуре добавляли $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, что приводило к окрашиванию раствора в коричневый цвет. Спектр поглощения соответствовал спектру раствора Ag(II) , полученному растворением AgO в азотной кислоте. Измеренные потенциалы системы $\text{Ag}^+ \text{--} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах 1, 4 и 10 моль/л HNO_3 устойчивы во времени и равны 1.78, 1.80 и 1.83 В соответственно.

Механизм окисления Ce^{3+} включает реакции образования Ag^{2+} и окисления Ce^{3+} . Более высокие значения $[\text{Ag}^+]$ по сравнению с работой [14] приводят к значительной стационарной концентрации Ag(II) . Скорость увеличивается в 10 и более раз.

Добавление $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ к раствору Ce(IV) в 100% H_2SO_4 приводит к исчезновению Ce(IV) [18]. В системе образуется H_2SO_5 , при гидролизе возникает H_2O_2 , восстанавливающий Ce(IV)

Тербий. Стандартный потенциал пары Tb(4+/3+) равен 3 В [6], поэтому Tb^{4+} неустойчив в водном растворе. Для стабилизации Tb(IV) использовали ненасыщенные фосфорвольфраматы, в частности соединение $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ [19]. Бесцветный нейтральный раствор 0.09 ммоль/л $\text{Tb(NO}_3)_3$, содержащий 2 ммоль/л $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ и 0.1–0.2 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, при нагревании становится красно-коричневым. В спектре поглощения раствора наблюдается широкая полоса поглощения с переносом заряда с максимумом около 440 нм,

что свидетельствует о появлении Tb(IV) . Титрование Tb(IV) раствором $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ показало, что Tb(III) окисляется на 70–80 %. Медленное окисление Tb(III) в таких растворах происходит и при 20–25°C.

Механизм окисления рассмотрим с учетом форм существования Tb^{3+} . Известно, что Ce(III) в растворах $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ образует с анионами $\text{K}_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{3-}$ (L) в зависимости от pH комплексы $\text{CeL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и CeL_2 [20]. Поэтому в нейтральном растворе при избытке $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ Tb(III) существует в виде TbL_2 . Разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ приводит к снижению pH раствора. При $\text{pH} < 3$ TbL_2 переходит в $\text{TbL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который окисляется радикалом SO_4^-



Нагревание растворов Tb(III) , содержащих гетерополианионы $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ или $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ и 0.15–0.2 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, до 80–90°C приводит к окрашиванию растворов в красновато-коричневый цвет. В спектре поглощения имеется полоса с максимумом около 440 нм, т.е. образуется Tb(IV) [21]. Выход Tb(IV) после завершения реакции находится на уровне 30–50%, что было установлено титрованием стандартным раствором FeSO_4 .

Для стабилизации Tb(IV) были использованы декавольфрамат-ионы. Бесцветный раствор, содержащий 1.7 ммоль/л $\text{Na}_7\text{H}_2\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}$, 8.3 ммоль/л $\text{Na}_5\text{HW}_6\text{O}_{21}$ и 0.02 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, после нагревания до 90°C становится коричневым. В спектре поглощения присутствует полоса с максимумом 460 нм, что свидетельствует о появлении Tb(IV) [22]. Выход Tb(IV) около 2% по титрованию раствором оксалата натрия.

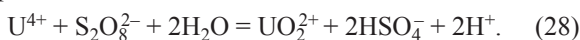
Празеодим. Стандартный потенциал пары Pr(4+/3+) равен 3.2 В [6]. В работе [19] была проверена возможность получения Pr(IV) с использованием в качестве стабилизатора ненасыщенного фосфорвольфрамата. В условиях, близких к режиму окисления Tb(III) , наблюдается частичный переход празеодима в четырехвалентное состояние. Горячий раствор Pr(IV) имеет темно-коричневый цвет. При охлаждении раствора Pr(IV) переходит в трехвалентную форму. Механизм окисления Pr(III) аналогичен таковому для Tb(III) .

Зеленые растворы, содержащие 1–5 ммоль/л декавольфрамата Pr(III) и 0.05–0.1 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,

при нагревании выше 80°C становятся темно-коричневыми, т.е. образуется Pr(IV), который устойчив 1–3 мин [22].

Актиниды. Персульфат был использован для получения Am(IV) в растворах H₃PO₄ и растворах HNO₃, содержащих гетерополисоединения, а также для окисления актинидов в щелочных средах до семивалентного состояния [23].

Уран. Реакция U(IV) с (NH₄)₂S₂O₈ в растворах HClO₄ и H₂SO₄ (по-видимому, при 20–25°C) изучена в работах [24, 25]. Стехиометрия реакции $\Delta[U(IV)]/\Delta[S_2O_8^{2-}]$ в растворах 0.5 моль/л H₂SO₄, содержащих 0.03 моль/л U(IV) и 0.03 или 0.015 моль/л (NH₄)₂S₂O₈, равна 1.0 и 1.2 соответственно [23], т.е. стехиометрия реакции передается уравнением



Кинетические кривые в полулогарифмических координатах спрямляются, что указывает на первый порядок по [U(IV)]. По наклону прямых можно оценить константу скорости первого порядка k . В растворе, содержащем U(IV) и 0.030 моль/л S₂O₈²⁻, $k = 1.59 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [23] или $k = 4.81 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [24]. С повышением [S₂O₈²⁻] от 0.015 до 0.030 и 0.158 моль/л константа скорости увеличивается. Экспериментальные точки убыли U(IV) в растворах 0.45, 0.51, 1.1 и 3.04 моль/л H₂SO₄ лежат вблизи одной кинетической кривой, то есть скорость реакции почти не зависит от [H₂SO₄]. Поэтому скорость реакции передается уравнением

$$-d[U(IV)]/dt = k[U(IV)][S_2O_8^{2-}]. \quad (29)$$

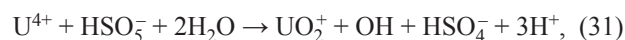
В растворе 0.5 моль/л H₂SO₄ + 0.03 моль/л S₂O₈²⁻ k равна $5.3 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [24] или $1.6 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. В растворе 0.5 моль/л HClO₄, содержащем 0.03 моль/л S₂O₈²⁻, $k = 7.4 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. Видно, что в растворе H₂SO₄ скорость окисления U(IV) несколько ниже, чем в растворе HClO₄. Вызвано это тем, что часть ионов U⁴⁺ связана в сульфатные комплексы, которые более медленно реагируют с персульфат-ионами.

В изученных растворах ионы S₂O₈²⁻ протонируются, с U(IV) реагируют HS₂O₈⁻ и H₂S₂O₈. В последнем случае скорость не зависит от [H⁺] и ионной силы. Протекает реакция

$$U(IV) + H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + HSO_4^- + HSO_4^- + 4H^+, \quad (30)$$

реакции радикала HSO₄ с U(IV) и диспропорционирования UO₂⁺.

Окисление U(IV) персульфатом в растворах HClO₄ изучено в работе [26]. Для анализа кинетических данных автор работы [26] использует начальные скорости V_0 . Значения V_0 в зависимости от [U(IV)] в растворе 1.30 моль/л HClO₄, содержащем 0.1 моль/л S₂O₈²⁻, при 30°C лежат на прямой, указывая на 1-й порядок реакции по [U(IV)]. Экстраполяция прямой к [U(IV)] = 0 привела к значению $V_0 = 2 \times 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Если константы скорости разложения S₂O₈²⁻ k в растворах 1.0 и 1.5 моль/л HClO₄ при 50°C, заимствованные из работы [5], пересчитать на k в растворе 1.30 моль/л HClO₄ при 30°C, то скорость окисления U(IV) будет составлять менее 10% от экстраполированной величины V_0 . Добавочное окисление U(IV) вызвано кислотой Каро и H₂O₂, которые образуются за время от момента приготовления раствора (NH₄)₂S₂O₈ до момента добавления U(IV), т.е. идут реакции



В растворе 0.5 моль/л HClO₄ + 0.03 моль/л H₂O₂ время окисления U⁴⁺ на 50% равно 0.16 ч, $k_{32} = 0.04 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. По другим данным, $k = 0.41 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в растворе 0.4 моль/л H₂SO₄ [27].

Время окисления 9.88 ммоль/л U(IV) на 50%, найденное нами по рис. 1 работы [26], для растворов 0.4, 0.80, 1.30 и 1.92 моль/л HClO₄, содержащих 0.1 моль/л S₂O₈²⁻, при 30°C составляет 7.9, 6.4, 5.9 и 3.9 мин. Автор работы [26] указывает на 1-й порядок скорости реакции по [S₂O₈²⁻], поэтому $k_{30} \times 10^2$ равна 1.46, 1.8, 1.96 и 2.96 л·моль⁻¹·с⁻¹ для перечисленных растворов кислоты, т.е. k_{30} увеличивается непропорционально с ростом [HClO₄].

Пересчет константы разложения S₂O₈²⁻ в растворе 0.4 моль/л HClO₄, взятой из работы [5], от 50 к 30°C приводит к величине $1.22 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, т.е. скорость появления радикалов в растворе 0.1 моль/л S₂O₈²⁻ $V = 2.44 \times 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость окисления U(IV) в таком растворе $V = 1.45 \times 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. За счет разложения S₂O₈²⁻ окисляется 2% U(IV).

В работе [26] предполагается, что U⁴⁺ образует с S₂O₈²⁻ комплекс US₂O₈²⁺. Далее происходит внутримолекулярное окисление U(IV)



Параллельно ион $S_2O_8^{2-}$ протонируется, поэтому идут реакции образования кислоты Каро и реакции (30)–(33). С ростом $[HClO_4]$ доля реакции (30) растет, это увеличивает общую скорость окисления $U(IV)$.

$U(VI)$, возникающий в реакции U^{4+} с $S_2O_8^{2-}$, находится в возбужденном состоянии и излучает свет, т. е. реакция сопровождается хемилюминесценцией [28–31]. В работе [31] отмечается, что в кислом растворе $K_2S_2O_8$ со временем накапливается кислота Каро и H_2O_2 .

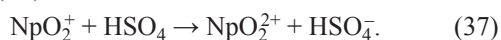
Нептуний. Окисление $Np(V)$ персульфатом аммония изучено в работе [32]. Для анализа опытных данных авторы работы [32] используют начальные скорости окисления V . Значения V в зависимости от $[Np(V)]_0$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$, содержащем 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при 45.5°C лежат на прямой, что свидетельствует о 1-м порядке скорости реакции по $[Np(V)]$. Экстраполяция прямой $k[Np(V)] = 0$ показывает наличие добавочной скорости. Параллельное окисление вызвано вторым окислителем. Мы считаем, что таковым является кислота Каро. В растворе идут реакции



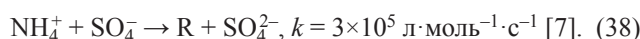
Величина V в растворе 2 моль/л $HClO_4$ при 45.5°C прямо пропорциональна $[S_2O_8^{2-}]$ в диапазоне 0.1–0.7 моль/л, что указывает на 1-й порядок по $[S_2O_8^{2-}]$.

На рис. 1 работы [32] приведены кинетические кривые убыли $Np(V)$ в растворах $HClO_4$, содержащих 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 3.2 ммоль/л $Np(V)$, при 45.5°C. Время окисления $Np(V)$ на 50%, по нашей оценке, составляет 8.5, 7.24 и 5.15 мин для растворов 0.2, 1.0 и 2.0 моль/л $HClO_4$, т.е. константы скорости 1-го порядка $k \times 10^3$ составляют 1.36, 1.60 и 2.24 c^{-1} , начальные скорости $V \times 10^6$ равны 4.35, 5.12 и 7.17 $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, т.е. увеличиваются с ростом $[HClO_4]$.

Константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ в растворе 0.2 моль/л $HClO_4$ при 50°C $k = 11.2 \times 10^{-6} c^{-1}$ [5]. Пересчет до 45.5°C дает $k = 6.4 \times 10^{-6} c^{-1}$. В растворе, содержащем 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$, скорость появления радикалов $V = 2k[S_2O_8^{2-}] = 6.4 \times 10^{-6} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, что превышает скорость окисления $Np(V)$. В растворе протекают реакции (14), (18)–(20), (36) и



Известно, что в растворе с pH 7 имеет место реакция



Вполне вероятно, что и в растворе 0.2 моль/л $HClO_4$ имеет место реакция (38). Возникающий радикал, скорее всего, является восстановителем NpO_2^{2+} .

Константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$, пересчитанная от 50 до 45.5°C, составляет $6.57 \times 10^{-5} c^{-1}$, т.е. скорость разложения 0.5 моль/л $S_2O_8^{2-}$ равна $3.3 \times 10^{-5} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, что почти в 5 раз выше скорости окисления NpO_2^+ . По-видимому, это связано с медленной скоростью реакции (35), хотя некоторую роль играют реакции NpO_2^+ с HS_2O_8 и $H_2S_2O_8$.

Гидролиз кислоты Каро – реакция (24) – приводит к появлению H_2O_2 и реакциям восстановления NpO_2^{2+} пероксидом водорода и радикалом HO_2 . По этой же причине происходит восстановление $Np(VI)$ в растворе 3.93 моль/л $HClO_4$, содержащем 0.1 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 2.24 ммоль/л NpO_2^{2+} , при 50°C.

Влияние $Fe(III)$ на окисление $Np(V)$ персульфат-ионами в растворе HNO_3 изучено в работе [33]. При 40°C в растворе 1 моль/л HNO_3 , содержащем 0.066 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$, 1 ммоль/л $Np(V)$ и 1.8–36 ммоль/л $Fe(III)$, реакция окисления $Np(V)$ протекает согласно закону скорости 1-го порядка с константой скорости k , которая увеличивается от 0.014 до 0.12 $мин^{-1}$, т.е. порядок скорости реакции по $[Fe(III)]$ близок к 0.7. Порядок реакции по $S_2O_8^{2-}$ в диапазоне 0.041–0.45 моль/л составляет 0.85 (1 моль/л HNO_3 и 28.5 ммоль/л $Fe(III)$). С ростом $[HNO_3]$ от 0.22 до 1,0 моль/л k остается практически постоянной. При увеличении $[HNO_3]$ до 3.53 моль/л k примерно пропорциональна концентрации кислоты.

Сравним скорость разложения $S_2O_8^{2-}$ в растворе 1 моль/л HNO_3 , содержащем 0.066 моль/л $S_2O_8^{2-}$, 28.5 ммоль/л $Fe(III)$ и 1 ммоль/л $Np(V)$, с найденной скоростью окисления $Np(V)$ ($k = 1.52 \times 10^{-3} c^{-1}$, $V = 1.52 \times 10^{-6} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$). Константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ для раствора 1 моль/л $HClO_4$ ($k = 4.7 \times 10^{-5} c^{-1}$, пересчитанная от 50 до 40°C, составляет $1.3 \times 10^{-5} c^{-1}$. Скорость разложения $S_2O_8^{2-}$ в этом растворе $8.6 \times 10^{-7} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, скорость появления окислителей $1.72 \times 10^{-6} л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$. Но выше показано, что скорость окисления $Np(V)$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$ в 5 раз меньше, чем ско-

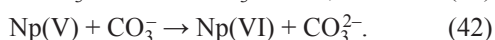
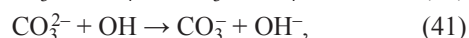
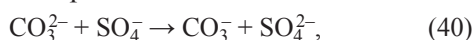
рость появления окислителей, т.е. Fe(III) ускоряет окисление Np(V).

Механизм реакций включает образование комплекса FeS_2O_8^+ и его взаимодействие с NpO_2^+ [33]. Параллельно идут те же реакции, что и в растворе без Fe(III).

Окисление Np(V) персульфатом аммония в карбонатных растворах изучено в работе [34]. Авторы работы предлагают схему процесса, включающую реакции (2), (3) и



Мы добавляем реакции



Скорость окисления Np(V) описывается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k_{39}[\text{Np(V)}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_{42}[\text{Np(V)}][\text{CO}_3^-].$$

Применяя к промежуточным продуктам приближение стационарного состояния, получаем

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = 2(k_2 + k_{39}[\text{Np(V)}])[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (43)$$

В координатах $\Delta[\text{Np(V)}]/(\Delta t[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]) - [\text{Np(V)}]$ экспериментальные данные лежат на прямых. По наклону прямых находили k_{39} , по отрезку, отсекаемому на оси ординат, $-k_2$.

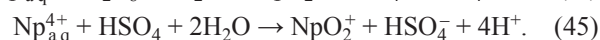
В растворах 0.54–1.92 моль/л Na_2CO_3 при 50.4°C k_2 и k_{39} не зависят от концентрации Np(V) (0.8–1.6 ммоль/л) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.1–0.5 моль/л), k_2 уменьшается от 0.78×10^{-6} до $0.38 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ с переходом от 0.54 к 1.92 моль/л Na_2CO_3 , $k_{39} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и не зависит от содержания Na_2CO_3 .

В растворах K_2CO_3 при 57°C k_2 и k_{55} не зависят от концентрации Np(V) (1.02–2.03 ммоль/л) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (0.030–0.156 моль/л), k_2 уменьшается от 2.11×10^{-4} до $1.55 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ с увеличением $[\text{K}_2\text{CO}_3]$ от 0.53 до 2.45 моль/л, k_{39} растет от 0.93×10^{-2} до $1.83 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Уменьшение k_2 с ростом концентрацией карбоната вызвано влиянием ионной силы. При равных концентрациях CO_3^{2-} и одинаковой температуре k_{39} в растворе K_2CO_3 выше, чем в растворе Na_2CO_3 . Это, возможно, связано с образованием ионной пары K^+ с $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$, что облегчает взаимодействие с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Энергия активации реакции (39) составляет $71 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ в растворах Na_2CO_3 (50.4–61.5°C) и K_2CO_3 (51.0–63.0°C).

Кинетика реакции Np(IV) с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах HClO_4 изучена в работе [35]. За реакцией следили по изменению оптической плотности при 723 и 980 нм, где поглощает Np(IV) и Np(V) соответственно. В растворе 0.2 моль/л HClO_4 , содержащем 3.50 ммоль/л Np(IV), при 50.4°C начальная скорость окисления V сложным образом зависит от $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ или соотношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/[\text{Np(IV)}]_0$. На экспериментальной кривой можно выделить три участка. На первом ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Np(IV)}]_0 < 2$) начальная скорость пропорциональна $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$, на втором ($3 < [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Np(IV)}]_0 < 30$) она монотонно уменьшается при повышении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$, на третьем ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{Np(IV)}]_0 > 30$) — не зависит от $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$.

Измерения при 723 нм показали, что в исследуемых растворах образуется комплекс $\text{NpS}_2\text{O}_8^{2+}$ с константой устойчивости 50 л/моль (22°C). Отсюда следует, что при $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] < 10$ ммоль/л более 2/3 нептуния(IV) существует в виде гидратированного иона $\text{Np}_{\text{aq}}^{4+}$. При концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ более 0.1 моль/л преобладающей формой Np(IV) является комплекс $\text{NpS}_2\text{O}_8^{2-}$. По рис. 1 работы [35] можно оценить V , которая на первом участке увеличивается от 5×10^{-6} до $28 \times 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ с ростом отношения $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/[\text{Np(IV)}]_0$ до 2 или $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ до 7 ммоль/л. Скорость появления радикалов в растворе 7 ммоль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при 50°C составляет $2k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ или $1.57 \times 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что заметно ниже V . При малой концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ нептуний(IV) окисляется непосредственно персульфат-ионами. На первом участке продуктом окисления является Np(V), т.е. идут реакции



Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = k_{44}[\text{Np(IV)}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_{45}[\text{Np(IV)}][\text{HSO}_4].$$

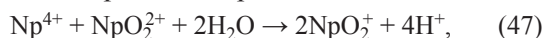
Применяя метод стационарной концентрации для $[\text{HSO}_4]$, приходим к выражению

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = 2k_{44}[\text{Np(IV)}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (46)$$

Если в это уравнение подставить величину скорости на первом участке и концентрации Np(IV) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, то $k_{44} = 0.57 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В работе [35] уравнение (46) трансформировали в громоздкое интегральное выражение и получили $k_{44} = 0.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Увеличение $[\text{HClO}_4]$ от 0.2 до 1.2 моль/л уменьшает k_{44} от 0.5 до $0.02 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что связано с появлением HS_2O_8^- , снижением

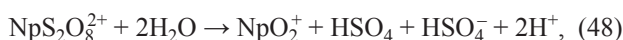
$[S_2O_8^{2-}]$ и влиянием ионной силы. Энергия активации в диапазоне 40.4–55.2°C равна 77.4 ± 4.2 кДж/моль.

На 2-м и 3-м участке кривой $V-[S_2O_8^{2-}]_0/[Np(IV)]_0$ начальная скорость окисления Np(IV) сравнима со скоростью разложения $S_2O_8^{2-}$. В растворе, где $[S_2O_8^{2-}]/[Np(IV)] > 3$, наряду с Np(V) образуется Np(VI). При $[HClO_4] < 1$ моль/л концентрация Np(VI) возрастает только после окисления более 80% Np(IV), при $[HClO_4] > 1$ моль/л накопление Np(VI) идет с самого начала. Эти данные указывают на протекание реакции

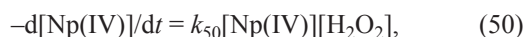


скорость которой уменьшается с ростом $[H^+]$.

На третьем участке V не зависит от $[S_2O_8^{2-}]$ и прямо пропорциональна $[Np(IV)]_0$. В этих растворах Np(IV) существует в виде $NpS_2O_8^{2+}$, поэтому основной реакцией является внутримолекулярное окисление



В растворах с $[HClO_4] > 0.5$ моль/л образуется кислота Каро, гидролиз которой приводит к появлению H_2O_2 и окислению Np^{4+} пероксидом водорода. Скорость последней реакции



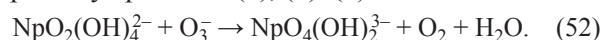
где $k_{50} = 1.67 \times 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при $[HClO_4] = 1$ моль/л и 24°C [36].

Ионы $S_2O_8^{2-}$ окисляют Np(VI) до Np(VII) в растворах NaOH [37, 38]. В растворе 0.2 моль/л NaOH, содержащем $S_2O_8^{2-}$ и 0.23 ммоль/л Np(VI), при 60°C скорость реакции окисления имеет нулевой порядок по $[Np(VI)]$ и первый по $[S_2O_8^{2-}]$, т.е. описывается уравнением

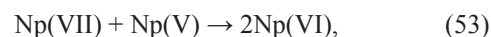


где $k_{51} = 3.4 \times 10^{-6}$ с⁻¹ в диапазоне 0.025–0.30 моль/л $S_2O_8^{2-}$ [38]. При 60°C ($I = 2$ моль/л) скорость накопления Np(VII) практически одинакова в растворе 0.1 и 0.2 моль/л NaOH. Рост $[NaOH]$ до 0.9 моль/л снижает скорость, в растворе 1.0 моль/л NaOH кинетическая кривая проходит через максимум. В более крепких щелочах максимум появляется раньше, высота его меньше. В растворе 3–4 моль/л NaOH нептуний(VII) не образуется. При 70–80°C в растворе 12 моль/л NaOH выход Np(VII) достигает той же величины, что и в растворах с низкой концентрацией щелочи, но через некоторое время $[Np(VII)]$ убывает.

Скорость окисления Np(VI) в растворе 0.2 моль/л NaOH мало зависит от ионной силы в диапазоне $I = 0.5$ –2.0. В растворе 0.7 моль/л NaOH скорость уменьшается с ростом ионной силы, а при $I = 3.1$ моль/л кинетическая кривая проходит через максимум. Энергия активации в растворе 0.7 моль/л NaOH ($I = 1.0$ моль/л) равна 140 кДж/моль, что совпадает с энергией активации некатализируемого разложения $S_2O_8^{2-}$. В изученных растворах идут реакции (2), (5)–(7) и



В растворе 0.1 моль/л NaOH при 60°C $k_2 = 5 \times 10^{-6}$ с⁻¹ [5], т.е. при $[S_2O_8^{2-}] = 0.1$ моль/л скорость появления радикалов SO_4^- и соответственно O_3^- составляет 1×10^{-5} л·моль⁻¹·с⁻¹. Скорость накопления Np(VII) в этих условиях 3.5×10^{-6} л·моль⁻¹·с⁻¹. Разложение O_3^- приводит к возникновению O_2^- и HO_2^- , которые восстанавливают Np(VII) и Np(VI) [39]. Кроме того идут реакции



На реакцию окисления Np(VI) влияют гидроксиды переходных элементов. В растворе 4 моль/л NaOH при введении солей Fe(III) (2×10^{-5} моль/л), Ag(I) (1×10^{-5} моль/л), Cu(II) (5×10^{-6} моль/л), Ni(II) (1×10^{-7} моль/л), Co(II) (2×10^{-8} моль/л) ионы $S_2O_8^{2-}$ переводят Np(VI) в Np(VII) при 25°C. Ионы $S_2O_8^{2-}$ превращают гидроксиды перечисленных металлов в соединения более высокой валентности. Эти соединения окисляют Np(VI). Отмечается, что в случае никеля и кобальта Np(VII) через 15–20 ч восстанавливается. Очевидно, за это время коагулируют и стареют гидроксиды металлов. Повторная добавка соли Co(II) в таком же количестве снова вызывает появление Np(VII). В случае добавки соли Ag(I) нептуний(VII) в растворе остается неизменным и через сутки.

Окисление Np(VI) персульфат-ионами в растворе 0.5 моль/л NaOH ускоряют Ni(II) с концентрацией 5×10^{-4} моль/л, Ag(I) и Co(II). В случае Ag(I) кинетические кривые окисления Np(VI) ионами $S_2O_8^{2-}$ сохраняют нулевой порядок. Скорость реакции не зависит от $[NaOH]$ в интервале 0.2–0.8 моль/л. В растворе 0.5 моль/л NaOH, содержащем 0.025–0.20 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 0.18 ммоль/л Np(VI), при 50°C константа скорости не зависит от $[S_2O_8^{2-}]$ и линейно растет с увеличением $[Ag(I)]$ в диапазоне $(1-20) \times 10^{-6}$ моль/л, т.е. $k = k' + k''[Ag(I)]$,

где $k' = 1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $k'' = 0.3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации в диапазоне 30–50°C равна 67 кДж/моль. Механизм процесса включает реакции $\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, (5)–(7), (52) и



При добавлении соли Co(II) в раствор NaOH, содержащий $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и Np(VI), начальные участки кинетических кривых накопления Np(VII) спрямляются в координатах время– $\lg(D_\infty - D)$, где D – оптическая плотность раствора. Уравнение скорости имеет вид

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = d[\text{Np(VII)}]/dt = k[\text{Np(VI)}]. \quad (56)$$

Константа скорости при 50°C несколько увеличивается с повышением $[\text{NaOH}]$ (0.2–0.8 моль/л) или $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (0.1–0.8 моль/л) и линейно увеличиваются с ростом $[\text{Co(II)}]$ в диапазоне $(2-20) \times 10^{-6}$ моль/л (0.5 моль/л NaOH и 0.1 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), т.е. $k = k' + k''[\text{Co(II)}]$, где $k' = 3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k'' = 230 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации 42 кДж/моль (30–50°C).

Ионы Co(II) в щелочной среде под действием O_2 переходят в Co(III). В растворе NaOH, содержащем $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Np(VI) и гидроксид Co(III), идут реакции

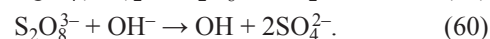
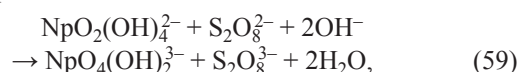


Изучение реакции $\text{Np(VI)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах с pH 6–10 показало, что частичное окисление Np(VI) происходило в растворах с pH > 8.5 [40]. Окислителями выступают $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_4^- и OH. Структуры Np(VI) и Np(VII) при таком pH различны, поэтому скорость окисления низкая.

Из работы [41] видно, что в дезаэрированных (ток аргона) растворах 0.5–14 моль/л NaOH со взвесью 7 ммоль/л Np(OH)_4 под действием $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ происходит последовательное накопление Np(V), (VI) и (VII). Скорости всех стадий растут с повышением $[\text{NaOH}]$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ и t . В растворах 4–14 моль/л NaOH + 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при 21°C Np(IV) переходит в Np(VI) менее чем за 10 мин, далее образуется Np(VII). В растворе 4 моль/л NaOH, содержащем 7 ммоль/л суспензии Np(OH)_4 и 0.005 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при 36°C после завершения реакции обнаружены Np(V) и Np(VI). Сумма окисленных эквивалентов 0.010 ммоль/л, т.е. ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ расходуются на окисление нептуния и не участвуют в побочных реакциях.

Начальная скорость окисления Np(IV) в растворе 0.5 моль/л NaOH, содержащем 7 ммоль/л Np(IV) и 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, при 36°C равна $4 \times 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Экстраполяция константы скорости разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ k в 0.1 моль/л NaOH от 50 к 36°C приводит к величине $k = 0.93 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, что обеспечивает в растворе 0.02 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ появление ион-радикалов SO_4^- со скоростью $3.7 \times 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это на 3 порядка ниже скорости окисления Np(IV). Окислителем выступает ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

На характер окисления Np(VI) влияют концентрация его и щелочи. При $[\text{Np(VI)}] = 2-7$ ммоль/л окисление Np(VI) происходит во всем диапазоне от 1 до 14 моль/л NaOH. Скорость накопления Np(VII) превышает скорость появления радикалов и увеличивается с ростом $[\text{OH}^-]$, что свидетельствует о реакциях



В дезаэрированном растворе OH превращается в O^- [реакция (6)], далее идет реакция



Энергия активации окисления Np(VI) персульфат-ионами в растворе 4 моль/л NaOH в диапазоне 21–60°C равна 68 кДж/моль, что меньше, чем по реакциям (2), (5)–(7), (52).

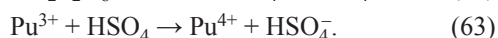
В растворах LiOH или NaOH, содержащих $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и 0.2 ммоль/л Np(VI), под действием УФ света образуется Np(VII) (раствор перемешивали струей воздуха) [42]. Окисление Np(VI) идет по реакции нулевого порядка. Скорость окисления растет с повышением $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ от 0.02 до 0.15 моль/л (порядок по $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ равен 0.6) и падает с увеличением $[\text{OH}^-]$ от 0.02 до 2 моль/л. Молярный коэффициент погашения ϵ при переходе от 300 к 250 нм в случае $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ изменяется от 3 до 20 [43], но в случае Np(VI) – от 1600 до 3000 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [44]. Процесс окисления складывается из реакций фотовозбуждения Np(VI) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, которые реагируют с невозбужденными $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и Np(VI) соответственно. В отсутствие $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ нептуний(VII) под действием УФ света восстанавливается.

Ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$ были использованы в качестве акцепторов гидратированных электронов [45]. При γ -облучении (мощность дозы 3.2 Гр/с) аэрирован-

ных растворов NaOH, содержащих 0.02 моль/л $K_2S_2O_8$ и 0.2 ммоль/л $Np(VI)$, образуется $Np(VII)$. Начальный выход $Np(VII)$ увеличивается с ростом $[NaOH]$ и достигает 0.47 мкмоль/Дж в растворе 2 моль/л NaOH. В растворе под действием γ -излучения возникают продукты радиолиза воды: H^+ , e_{aq}^- , OH , H , H_2O_2 , H_2 . Атом H превращается в e_{aq}^- , который восстанавливает $Np(VI)$ и взаимодействует с $S_2O_8^{2-}$. При этом образуются радикалы SO_4^- . Трансформация их и радикалов OH в O_3^- приводит к реакциям (52) и (54). H_2O_2 восстанавливает $Np(VII)$ и $Np(VI)$.

Константы скорости реакций (52) и (54), т.е. взаимодействия O_3^- с $Np(VI)$ и $Np(V)$, были определены методом импульсного радиолиза в аэрированных растворах 0.2–2.0 моль/л $LiOH$, содержащих 0.02–0.10 моль/л $K_2S_2O_8$ и 2 ммоль/л $Np(VI)$, по убыли оптического поглощения при 430 нм, отвечающего O_3^- [46]. Найденны значения $k_{52} = 2.1 \times 10^5$ и $k_{54} = 2 \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Плутоний. Персульфат-ионы окисляют Pu^{3+} до Pu^{4+} в растворах $HClO_4$ или HNO_3 при 30–50°C [47]. Для определения стехиометрии реакции к избытку Pu^{3+} в растворе 0.5–2.5 моль/л $HClO_4$ при 25°C добавляли известное количество $(NH_4)_2S_2O_8$. На 1 г-атом Pu^{3+} расходуется 0.5 моля $S_2O_8^{2-}$. Следовательно, в изученных условиях протекают реакции



С повышением температуры до 50°C расход $S_2O_8^{2-}$ увеличивается, что связано с образованием кислоты Каро и появлением H_2O_2 , который восстанавливает Pu^{4+} . В растворах 0.25–2.5 моль/л $HClO_4$ (ионную силу, равную 2.6 моль/л, поддерживали добавлением $LiClO_4$), содержащих 2.43 ммоль/л $Pu(III)$ и 0.002–0.028 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при 30–59.5°C кинетика реакции описывается уравнением

$$-d[Pu^{3+}]/dt = 2k_{84}[Pu^{3+}][S_2O_8^{2-}]. \quad (64)$$

С ростом $[HClO_4]$ от 0.25 до 2.5 моль/л ($t = 50.5^\circ C$) k_{84} увеличивается от 0.121 до 0.146 л·моль⁻¹·с⁻¹. Увеличение k_{84} объясняют влиянием солевого состава при постоянном, но высоком значении ионной силы. Энергия активации равна 60.7 ± 4.2 кДж/моль.

В растворе 0.5 моль/л $HClO_4$ при 50°C скорость появления радикалов SO_4^- $V = 2k[S_2O_8^{2-}] =$

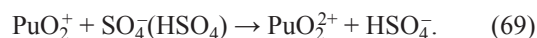
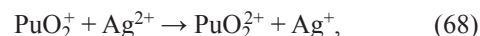
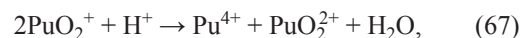
$2 \times 2.5 \times 10^{-5} [S_2O_8^{2-}]$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [5]. Скорость окисления Pu^{3+} в таком же растворе при 50.5°C равна $0.126 \times 2.43 \times 10^{-3} [S_2O_8^{2-}]$, т.е. она в 6 раз выше, чем скорость появления радикалов. Процесс окисления Pu^{3+} осуществляется в основном за счет реакций (62) и (63).

Подобные результаты получены в растворах 0.5–2.5 моль/л HNO_3 . Энергия активации в диапазоне 34.9–49.5°C составляет 56.5 ± 4.2 кДж/моль. Константы скорости в растворах HNO_3 несколько ниже, чем в хлорнокислых растворах, что вызвано реакцией SO_4^- с NO_3^-



Радикал NO_3 окисляет Pu^{3+} и взаимодействует с H_2O , образуя восстановители H_2O_2 и NO_2 .

Pu^{4+} (индикаторные и макроколичества) окисляется ионами $S_2O_8^{2-} + Ag^+$ до PuO_2^{2+} в растворах H_2SO_4 и HNO_3 при 25°C или нагревании [48]. Автор полагает, что $S_2O_8^{2-}$ окисляет $Ag(I)$ до $Ag(III)$, а $Ag(III)$ окисляет $Pu(IV)$. Более вероятны реакции образования Ag^{2+} и

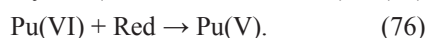
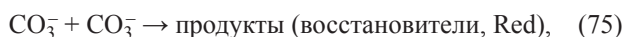
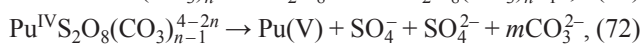
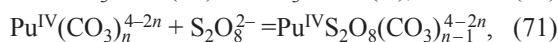
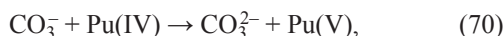


$Pu(IV)$ окисляется ионами $S_2O_8^{2-}$ до $Pu(VI)$ в растворах Na_2CO_3 [49]. На рис. 4 этой работы приведена зависимость начальной скорости V_0 от $[Pu(IV)]$ (1.74–7.73 ммоль/л) в растворе 1.57 моль/л Na_2CO_3 , содержащем 0.30 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при 78°C. Экспериментальные точки лежат на прямой, что указывает на 1-й порядок реакции по $[Pu(IV)]$. Экстраполяция к $[Pu(IV)] = 0$ дает значение $V_0 = 5.8 \times 10^{-7}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Если эта величина вызвана реакцией радикалов с $Pu(IV)$, а их нужно 2 для окисления $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$, то радикалы должны появляться со скоростью $2V_0 = 1.16 \times 10^{-6}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Можно принять, что в карбонатной среде константа скорости разложения $S_2O_8^{2-}$ подобна таковой в растворе 0.1 моль/л NaOH, т.е. равная 9.17×10^{-5} с⁻¹ при 80°C [5]. В пересчете к 78°C $k = 6.66 \times 10^{-5}$ с⁻¹. Отсюда $V = 4 \times 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹, что много выше V_0 . С повышением $[S_2O_8^{2-}]_0$ V_0 растет, зависимость носит параболический характер. Порядок реакции относительно $[S_2O_8^{2-}]$ изменяется от 1 до 0. Авторы работы [49] выдвинули версию образования комплекса $Pu(IV)$

с ионом $S_2O_8^{2-}$. Окисление происходит в результате внутримолекулярного переноса заряда.

В растворе 1.57 моль/л Na_2CO_3 , содержащем 0.05 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и 3.86 ммоль/л $Pu(IV)$, при $78^\circ C$ $V_0 = 1.2 \times 10^{-6}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Для окисления $Pu(IV)$ до $Pu(VI)$ требуется скорость появления окислителя, равная $2V$, т.е. 2.4×10^{-6} л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. За счет разложения $S_2O_8^{2-}$ скорость появления радикалов $V = 6.66 \times 10^{-6}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, поэтому только часть радикалов участвует в окислении $Pu(IV)$.

В изученных растворах идут две параллельные реакции: нулевого и первого порядка. Энергия активации реакции нулевого порядка равна 134 ± 8 , первого – 94 ± 4 кДж/моль. Процесс окисления $Pu(IV)$ включает реакции, предлагаемые авторами работы [49], а также реакции диспропорционирования $Pu(V)$ и реакции, приводящие к восстановлению $Pu(VI)$. В итоге протекают реакции (2), (5), (40), (41) и



Уравнение скорости имеет вид

$$-d[Pu(IV)]/dt = k_{70}[Pu(IV)][CO_3^-] + k_{72}[Pu^{IV}S_2O_8(CO_3)_{n-1}^{4-2n}] - 2k_{73}[Pu(V)]^2. \quad (77)$$

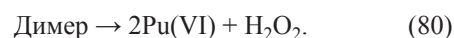
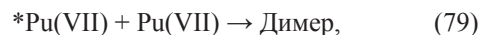
Ионы $S_2O_8^{2-}$ окисляют $Pu(VI)$ до $Pu(VII)$ в щелочных растворах, нагретых до $80-95^\circ C$ [50]. При $80^\circ C$ в растворе 1 моль/л KOH , содержащем 0.75 ммоль/л $Pu(VI)$ и 0.026–0.130 моль/л $K_2S_2O_8$, кинетические кривые большей частью напоминают реакцию нулевого порядка. Скорость накопления и выход $Pu(VII)$ увеличиваются с ростом $[K_2S_2O_8]$. Скорость окисления описывается уравнением реакции 1-го порядка относительно $[K_2S_2O_8]$. Выход $Pu(VII)$ в растворе 1 моль/л KOH при $80^\circ C$ близок к 100%, если $[S_2O_8^{2-}] > 0.1$ моль/л. В растворе 1 моль/л KOH , содержащем 0.75 ммоль/л $Pu(VI)$ и 0.103 моль/л $K_2S_2O_8$, с ростом температуры увеличиваются скорость образования (в ~4 раза на $10^\circ C$) и выход $Pu(VII)$. По-видимому, энергия активации реакции $Pu(VI)$ с $S_2O_8^{2-}$ больше энергии активации восстановления $Pu(VII)$ водой.

При повышении $[KOH]$ от 0.2 до 1.2 моль/л ($[S_2O_8^{2-}] = 0.103$ моль/л, $t = 80^\circ C$) скорость нако-

пления $Pu(VII)$ увеличивается, достигает максимума в растворе ~0.5 моль/л KOH , затем снижается. Выход $Pu(VII)$ линейно растет до ~1 моль/л KOH и после этого резко падает. При низкой концентрации KOH велика скорость восстановления $Pu(VII)$ водой и его выход мал. С ростом $[OH^-]$ устойчивость $Pu(VII)$ повышается и его выход увеличивается. Падение выхода в растворе с $[KOH] > 1$ моль/л вызвано изменением механизма разложения $S_2O_8^{2-}$ в нагретых щелочных растворах.

Из анализа экспериментальных данных следует, что в горячих щелочных растворах, содержащих $Pu(VI)$ и $S_2O_8^{2-}$, идут реакции (2), (5)–(7), (78) $Pu(VI) + O_3^- \rightarrow Pu(VII) + O_2$, $k = 6.3 \times 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [51], (78) и реакции разложения O_3^- , приводящие к образованию HO_2^- и O_2^- [39], реакция появления кислоты Каро, реакции $Pu(VII)$ и $Pu(VI)$ с H_2O_2 , $Pu(VII)$ с H_2O [52] и реакция $Pu(VII)$ с $Pu(V)$.

Механизм восстановления $Pu(VII)$ водой рассмотрен в работе [53]. Часть ионов $Pu(VII)$ активируется термическим путем, возникает возбужденный $*Pu(VII)$, который образует с $Pu(VII)$ димер – реакция (79), затем идут реакции (80), $Pu(VII)$ и $Pu(VI)$ с HO_2^- и O_2^- .

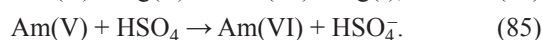
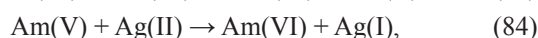
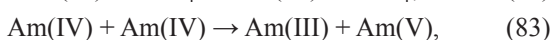
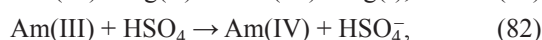
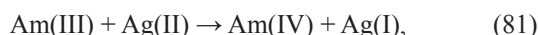


В работе [54] показано, что в растворах 0.5–8 моль/л $NaOH$, содержащих взвесь 6.8 ммоль/л свежесоажденного гидроксида $Pu(IV)$ и 0.01–0.05 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при $23-62^\circ C$ накапливается $Pu(VI)$, в растворах 4–8 моль/л $NaOH$ появляется $Pu(VII)$. Кинетические кривые накопления плутония в растворах щелочи, содержащих 0.02 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при $40^\circ C$ имеют индукционный период, который сокращается с увеличением $[NaOH]$. Почти полное растворение осадков в 0.5–1.5 моль/л $NaOH$ требовало сотен минут. В растворе 8 моль/л $NaOH$ за 80 мин растворилось 90% осадка. Максимальная скорость накопления плутония в растворах, содержащих 0.02 моль/л $S_2O_8^{2-}$, при $40^\circ C$ растет от 7×10^{-6} до 400×10^{-6} моль·л $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ с повышением $[NaOH]$ от 0.5 до 8 моль/л. В интервале $[S_2O_8^{2-}] = 0.01-0.05$ моль/л скорость растворения $Pu(OH)_4$ увеличивается. Энергия активации, оцененная по скорости растворения гидроксида плутония в 4 моль/л $NaOH$ (0.02 моль/л $S_2O_8^{2-}$), в диапазоне $23-62^\circ C$ равна ~45 кДж/моль.

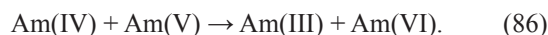
Схема реакций в щелочных средах, содержащих Pu(IV) и S₂O₈²⁻, подобна Np(IV) и S₂O₈²⁻.

Образование Pu(VII) наблюдали [55] при γ -радиолизе щелочных (1 моль/л NaOH) растворов Pu(VI) в присутствии персульфат-ионов. В растворах идут реакции, похожие на реакции в случае γ -радиолиза раствора нептуния.

Америций. Америций в растворах существует в нескольких степенях окисления. Самой устойчивой формой является Am(III). Для стабилизации Am(IV) сначала предложили концентрированный раствор фторида аммония, затем стали использовать H₃PO₄ или растворы гетерополиосоединений. Персульфат был примерен для окисления Am(III) до Am(IV). Действие смеси Ag₃PO₄ и (NH₄)₂S₂O₈ на Am(III) в растворах 0.5–3 моль/л H₃PO₄ при 20–22°C приводило к появлению Am(IV), который сорбировался на хроматографической колонке с фосфатом циркония [56]. В растворе 1 моль/л H₃PO₄, содержащем 0.2 моль/л S₂O₈²⁻ и 1 ммоль/л Ag₃PO₄, увеличение времени окисления от 0.5 до 30 мин снижает выход Am(IV) от 65 до 20%. Повышение [S₂O₈²⁻] и [H₃PO₄] уменьшает выход. Возможно, это связано с изменением сорбционной емкости фосфата циркония. Рост [Ag₃PO₄] от 10⁻⁵ до 10⁻³ моль/л в растворе 1 моль/л H₃PO₄ + 0.2 моль/л (NH₄)₂S₂O₈ (время окисления 0.5 мин) поднимает выход от 0 до 65%. Вероятно, идут реакции Ag⁺ + S₂O₈²⁻ и



Am(IV) (0.1–0.4 ммоль/л) в растворе 5.5 и 10 моль/л H₃PO₄ быстро окисляет Am(V) (0.3–0.4 ммоль/л) [57], поэтому в растворе 0.5 моль/л H₃PO₄ возможна реакция (86)



Если [Am(III)] на уровне *n* мкмоль/л, то реакции (83)–(86) влияют на выход Am(IV) за время окисления более 0.5 мин.

Окисление Am(III) смесью AgNO₃ и (NH₄)₂S₂O₈ в растворах 3–12 моль/л H₃PO₄ изучено в работах [58–63]. Продуктами реакции при 20–22°C является Am(IV) в 9–12 моль/л H₃PO₄, Am(IV) и Am(VI) в 3–9 моль/л H₃PO₄, Am(VI) в 3 моль/л H₃PO₄. Окис-

ление наблюдается при [Ag⁺] > 1 ммоль/л. Выход Am(IV) в растворе 12 моль/л H₃PO₄, содержащем 0.01 моль/л S₂O₈²⁻ и 8–10 ммоль/л Ag⁺, составляет 58%. Рост [S₂O₈²⁻] до 0.045 моль/л повышает выход до 100%. Полнота окисления Am(III) при [S₃O₈²⁻] = 0.045 моль/л и [Ag₃PO₄] = 10 ммоль/л не зависит от [Am(III)] в диапазоне 2–0.04 ммоль/л. Окисление Am(III) протекает по реакции 1-го порядка относительно Am(III) в растворе 12 или 3 моль/л H₃PO₄ до Am(IV) или Am(VI) соответственно по реакциям (81)–(86).

В растворах 2–5 моль/л H₃PO₄ протекает реакция



скорость которой описывается уравнением (88) [64]

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k[\text{Am(V)}]^n[\text{H}_3\text{PO}_4]^2, \quad (88)$$

где *n* = 1 при 25°C и приближается к 2 с ростом температуры до 55–65°C.

Окисление Am(III) в растворе 10 моль/л H₃PO₄ смесью (NH₄)₂S₂O₈ и Ag₃PO₄ при изменении температуры от 10 до 50°C не влияет на выход Am(IV). Дальнейший рост температуры резко снижает выход Am(IV), при 90°C в растворе только Am(III) [63].

Окисление микроколичеств Am(III) в растворах H₃PO₄ смесью 0.1 моль/л (NH₄)₂S₂O₈ и 10 ммоль/л Ag₃PO₄ изучено в работе [62]. Образовавшийся Am(IV) соосаждался с фосфатом циркония. В растворе 9.6 моль/л H₃PO₄ после 60 мин окисления в осадок с фосфатом циркония перешло 54% Am. Доля перешедшего в осадок Am(IV) увеличивается с ростом [H₃PO₄], достигая максимума (70%) при 9 моль/л. Но в растворе 10.5 моль/л H₃PO₄ в осадке оказалось 47% Am. При последовательном выделении нескольких порций осадка фосфата циркония из одного и того же окисленного раствора оказалось, что из раствора 9.6 моль/л H₃PO₄ перешло в осадок после 1-го осаждения 54, 2-го – 54 и 3-го – 29% Am.

Ненасыщенные фосфорвольфрамат-ионы PW₁₁O₃₉⁷⁻ и P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻ стабилизируют Am(IV) [19]. Кинетика окисления Am(III) ионами S₂O₈²⁻ в присутствии K₁₀P₂W₁₇O₆₁ (L) изучена при 50–70 [65] и 96°C [66, 67]. При 50–70°C Am(III) окисляется в интервале pH 0.3–3.5. Скорость реакции имеет нулевой порядок по Am(III), первый по S₂O₈²⁻ и ли-

нейно растет с переходом от pH 2 к 1. В растворе 0.5 моль/л HClO_4 скорость снижается, кинетическая кривая проходит через максимум, после которого концентрация Am(IV) убывает. Энергия активации составляет 126 и 134 кДж/моль в растворе с pH 1 и 2. В растворе с pH > 4 Am(III) существует в виде $\text{Am}^{\text{III}}\text{L}_2$. Снижение pH приводит к появлению комплекса $\text{Am}^{\text{III}}\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, он взаимодействует с SO_4^{2-} , образуя $\text{Am}^{\text{IV}}\text{L} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, затем возникает $\text{Am}^{\text{IV}}\text{L}_2$.

В кислой среде образуются H_2SO_5 и H_2O_2 , который восстанавливает AmL_2 . Нагревание нейтрального раствора $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, персульфата (30 мг/мл) и Am(III) почти до 100°C в течение 5 мин приводило к образованию Am(IV) [66]. Нагревание более 10 мин дает в итоге Am(VI) [67]. Если Am(III) вводили в предварительно нагретый (10 мин при 96°C) и охлажденный до ~22°C раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, то происходило медленное окисление Am(III) , оно завершалось за 105 ч [66].

Для стабилизации Am(IV) использовали гетерополианионы $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ и $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ [21]. Нагревание желтых растворов 0.33 ммоль/л Am(III) в присутствии 1.5 ммоль/л $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ или $\text{BW}_{11}\text{O}_{39}^{9-}$ с добавкой 0.15 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ до 80–90°C приводит к окрашиванию растворов в оранжевый и красно-коричневый цвет. Реакция характеризуется небольшим индукционным периодом. После завершения реакции полосы поглощения Am(III) исчезают. Выход Am(IV) близок к 100%.

Ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ окисляют Am(III) до Am(IV) в растворах паравольфрамата натрия [22]. При нагревании раствора паравольфрамата Am(III) с ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ цвет из розового становится желтым, затем бесцветным и вновь желтым. Спектрофотометрически установлено, что сначала образуется Am(IV) , затем Am(V) и, наконец, Am(VI) . По мере увеличения избытка паравольфрамат-ионов устойчивость Am(IV) повышается. В растворах с отношением $\text{Am} : \text{W} = 1 : 20$ единственным продуктом является Am(IV) .

Для получения Am(IV) в растворах с $[\text{HNO}_3] > 0.3$ моль/л, содержащих $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, предложена смесь $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ [69, 70]. В растворе 1 моль/л HNO_3 100%-ный выход Am(IV) наблюдается при $[\text{Am}] : [\text{L}] = 1 : 4$ и 0.020–0.400 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0.2–5 ммоль/л AgNO_3 . С увеличением содержания Ag^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ до максимального значения время

окисления сокращается от 110 до 3 мин. С ростом $[\text{HNO}_3]$ до 5 моль/л скорость окисления снижается. Смесь $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+$ окисляет Am(III) в присутствии $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ в растворе 3 моль/л H_2SO_4 или 1 моль/л HClO_4 [71]. Таким же способом можно получить Am(IV) в растворах 0.05–3 моль/л H_2SO_4 , содержащих $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ [72].

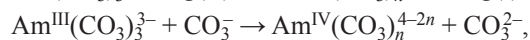
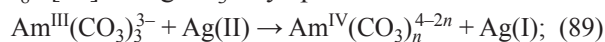
Окисление микроколичеств Am(III) до Am(IV) в растворах минеральных кислот смесью AgNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ изучено в работе [73].

В растворах до 0.1 моль/л HClO_4 , содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и гетерополисоединения (ГПС) $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_9\text{BW}_{11}\text{O}_{39}$ при облучении УФ светом Am(III) ($\sim 9 \times 10^{-5}$ моль/л) переходит в Am(IV) или более высокие степени окисления [74]. Для количественного получения Am(IV) должно быть $[\text{L}] : [\text{Am}] > 2$. С первыми тремя ГПС фотохимическое образование Am(IV) происходит при pH не выше 3.5–4, в случае $\text{K}_9\text{BW}_{11}\text{O}_{39}$ pH должен быть 4. В растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащем 0.07 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 100%-ный выход Am(IV) был получен при 6 кратном избытке ГПС. Время полного окисления Am(III) до Am(IV) для разных ГПС колеблется от 8 до 30 мин.

Изменение $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ в пределах 1.8–23 ммоль/л приводит к прямо пропорциональному изменению скорости окисления. Эти данные указывают, что скорость фотоокисления Am(III) обусловлена скоростью фоторазложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Не исключено, что возбужденный $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ взаимодействует с $\text{Am}^{\text{III}}\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Квантовый выход фотоокисления Am(III) до Am(IV) в растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащем $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, равен 0.10 ± 0.02 . При $[\text{L}] : [\text{Am}] < 2$ окисление продолжается до количественного образования Am(VI) .

Конденсированные фосфаты стабилизируют Am(IV) . В растворе 0.2 моль/л $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (pH 1.5) персульфат (0.1 моль/л) при 95°C окисляет Am(III) через 2–5 мин на 63 % до Am(IV) , через 10 мин на 100% до Am(VI) [75].

Am(III) в карбонатных растворах окисляется до Am(IV) смесью AgNO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [76], а также при фотолизе бикарбонатных растворов, содержащих $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [77]. С AgNO_3 идут реакции



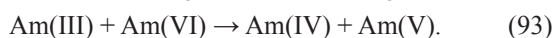
$$k = 2.5 \times 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ [78]}. \quad (90)$$

При фотолизе протекают реакции возбуждения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, (40) и (90)

В растворе K_2CO_3 Am(III) окисляется ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ до Am(V), который выпадает в осадок [79] в результате реакций (2), (40), (90) и реакции диспропорционирования Am(IV)



Фотолиз при pH 11.2 приводит к появлению и расходованию Am(VI)



Am(V), полученный разными методами, в водных растворах восстанавливается продуктами радиолиза воды, возникающими под действием α -частиц, излучаемых америцием. Устойчивость Am(V) повышается в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [81–83]. Образующиеся радикалы SO_4^- и OH реагируют с продуктами радиолиза.

В растворах 0.2 моль/л HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 при 85°C ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ за 10 мин окисляют Am^{3+} до AmO_2^{2+} [84, 85]. В более кислых растворах Am(VI) не образуется. Изучение реакций Am^{3+} и AmO_2^+ с ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах HNO_3 показало [86], что для кинетических кривых характерны 3 области: (1) индукционный период, (2) постоянной скорости, (3) уменьшения скорости. Скорость окисления на прямолинейном участке не зависит от $[\text{Am}^{3+}]$ (0.7–4.1 ммоль/л), прямо пропорциональна $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (0.1–0.4 моль/л), увеличивается в интервале 45.6–69°C и уменьшается с ростом $[\text{HNO}_3]$ от 0.09 до 0.5 моль/л. В растворах $[\text{HNO}_3] > 0.5$ моль/л реакция не идет. Подобным образом окисляется AmO_2^+ . Энергия активации для окисления Am^{3+} и AmO_2^+ равна 135 и 145 кДж/моль (цифры взяты у авторов), что близко к энергии активации некаталитического разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Индукционный период по версии в работе [87] связан с тем, что при разложении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ возникают ионы SO_4^{2-} . Они образуют комплексы с Am^{4+} , из-за чего снижается потенциал пары Am(IV)/(III). Кроме того, в азотнокислом растворе персульфата до внесения Am^{3+} образовалась кислота Каро и H_2O_2 , который восстанавливает Am^{4+} [88].

На участке постоянной скорости имеют место реакции (14), (18), (19), (82), (83), (85). Реакцию (86) не наблюдали в растворе HClO_4

[88]. Реакция (87) идет в крепкой кислоте. При 50.6°C в растворе 0.09 моль/л HNO_3 , содержащем 0.4 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 2.15 ммоль/л Am^{3+} или 3.0 ммоль/л AmO_2^+ , реакция Am^{3+} заканчивается за 120 мин (рис. 1 работы [86]), а реакция AmO_2^+ – за 52–53 мин (рис. 2 работы [86]). С учетом исходных концентраций скорость окисления Am^{3+} $V_{\text{III}} = 2.1 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹ и AmO_2^+ $V_{\text{V}} = 6 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹. Для разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе 0.1 моль/л HClO_4 , содержащем 0.1 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($I = 0.4$ моль/л), при 50°C $k = 4 \times 10^{-4}$ мин⁻¹ [5]. При пересчете этой величины к значению ее в растворе 0.09 моль/л HNO_3 , содержащем 0.4 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($I = 1.3$ моль/л), получаем $k = 2.6 \times 10^{-4}$ мин⁻¹. Скорость появления радикалов 2.08×10^{-4} моль·л⁻¹·мин⁻¹, что в 3 раза превышает скорость окисления AmO_2^+ . Связано это с реакциями (38) и (65), в которых возникают восстановители для AmO_2^{2+} .

В растворах 0.8–3 моль/л HNO_3 Am(VI) восстанавливается в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [89]. С повышением $[\text{H}^+]$ (0.4 моль/л $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 50°C) скорость восстановления растет. В растворе 0.8 моль/л HNO_3 подъем t до 50°C увеличивает скорость восстановления, так как скорость реакций (22), (23) – появления H_2O_3^- и восстановления AmO_2^{2+} пероксидом водорода – превышает скорость реакций (14), (18), (19), (85). При дальнейшем повышении температуры реакция (85) преобладает. В растворе 3 моль/л HNO_3 скорость восстановления немонотонно растет в диапазоне 45–75°C. После восстановления AmO_2^{2+} и образования AmO_2^+ в нагретых растворах идут реакции (85) и восстановление AmO_2^+ пероксидом водорода.

В обзоре [90] отмечается, что в растворах с $[\text{H}^+] < 0.5$ моль/л с помощью $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ можно окислить 10^{-8} –0.2 моль/л Am^{3+} до AmO_2^{2+} . Однако в растворе 0.2 моль/л HNO_3 ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ смогли окислить до 80% Am^{3+} с концентрацией 10^{-7} моль/л. Добавление AgNO_3 позволило окислить 98–99% Am^{3+} [91]. В растворе 0.02 моль/л HNO_3 , содержащем 6.4 ммоль/л Am^{3+} , 0.05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 5 ммоль/л AgNO_3 , при 60°C Am^{3+} окисляется по реакции 1-го порядка ($k = 2.3 \times 10^{-2}$ мин⁻¹) [92].

В работе [82] изучено окисление 8.3×10^{-7} моль/л Am^{3+} в растворе 0.1 моль/л HNO_3 при 50–89°C персульфатом аммония (50 мг/мл) и при 50°C в присутствии 12 ммоль/л AgNO_3 . При

50–59°C наблюдается индукционный период. Он сокращается с ростом температуры или в присутствии Ag^+ . Окисление протекает по закону скорости 1-го порядка. Полное окисление достигается при повышенных температурах или в присутствии Ag^+ .

Окисление 0.33–4 мкмоль/л Am^{3+} в растворах 0.03–0.50 моль/л HNO_3 , содержащих 5–50 ммоль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 0–10 ммоль/л AgNO_3 , при 40–70°C изучено в работах [93, 94]. Реакция окисления Am^{3+} без Ag^+ протекает с индукционным периодом. Он сокращается с ростом концентрации Am^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и температуры. Скорость реакции описывается уравнением

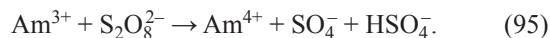
$$-d[\text{Am}^{3+}]/dt = k[\text{Am}^{3+}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = (k_1 + k_2[\text{Ag}^+])[\text{Am}^{3+}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]. \quad (94)$$

В растворе 0.06 моль/л HNO_3 при ионной силе 0.5 моль/л (NaNO_3) и 60°C значения k_1 и k_2 равны 0.36 л·моль⁻¹·мин⁻¹ и 915 л²·моль⁻²·мин⁻¹ соответственно. При уменьшении $[\text{H}^+]$ k увеличивается обратно пропорционально $[\text{H}^+]$, достигая максимума при $[\text{H}^+] = 0.06$ моль/л. Зависимость k_1 и k_2 от T приводит к значениям энергии активации 120 ± 3 и 72.8 ± 2.5 кДж/моль. В растворах протекают реакции (14), (18), (19), (81)–(86).

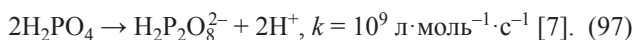
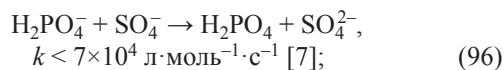
Ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в водных растворах повышают устойчивость Am(VI) при α -радиолизе [81, 83, 95]. Продукты радиолиза восстанавливают Am(VI) , HSO_4 окисляет Am(V) .

В растворе 0.1–1 моль/л H_3PO_4 ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ окисляют Am^{3+} до Am(VI) [96]. Скорость окисления 0.5 ммоль/л Am(III) в растворах H_3PO_4 , содержащих 0.05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, при 20°C зависит от $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и температуры. При 70°C после индукционного периода реакция протекает по закону скорости 1-го порядка. Вероятно, порядок сохраняется при 20°C, когда за 30 мин Am(III) окисляется на 40% в 0.1 моль/л H_3PO_4 , на 15% в 0.5 моль/л H_3PO_4 а в 1 моль/л H_3PO_4 не окисляется за 2.5 ч. В растворе 0.1 моль/л H_3PO_4 реакция проходит на 50% за 40.7 мин, $k = 0.017$ мин⁻¹. При рассмотрении механизма процесса нужно принять во внимание тот факт, что Am^{3+} образует с H_2PO_4^- комплексы $\text{Am}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n^{-n+3}$, $n = 1-3$, $\lg\beta_1 = 1.48$, $\lg\beta_2 = 2.10$, $\lg\beta_3 = 2.85$ [97]. В растворе 0.1 и 1 моль/л H_3PO_4 концентрация H_2PO_4^- равна 0.0274 и 0.0867 моль/л. По расчету доля Am^{3+} около 52 и

20% в растворе 0.1 и 1 моль/л H_3PO_4 . Отсюда следует, что в растворе идет реакция



Далее протекают реакции (82), (83), (85), (86), (38) и



Весьма вероятно, что $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ взаимодействует с H_2O , образуя H_2O_2 . Скорость окисления Am^{3+} $V = k[\text{Am}^{3+}] = 8.5 \times 10^{-6}$ моль·л⁻¹·мин⁻¹. В растворе 0.1 моль/л H_3PO_4 для разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при 50°C $k = 2 \times 10^{-4}$ мин⁻¹ [5], или при пересчете до 20°C $k = 2 \times 10^{-6}$ мин⁻¹. Скорость появления радикалов SO_4^- , равная 2×10^{-7} моль·л⁻¹·мин⁻¹, позволяет окислять Am^{3+} до Am(VI) со скоростью 6.7×10^{-8} моль·л⁻¹·мин⁻¹. При нагревании раствора 1 моль/л H_3PO_4 , содержащего Am(III) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, прочность комплексов Am(III) уменьшается, повышается доля Am^{3+} и роль реакции (95). За время нагревания накапливался $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ и продукт его гидролиза H_2O_2 . При 70°C за индукционный период основная часть восстановителей ликвидируется, скорость окисления Am^{3+} становится больше скорости восстановления. Энергия активации равна 86 кДж/моль в диапазоне 70–95°C.

Смесь 10 ммоль/л Ag_3PO_4 и 0.1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 20–22°C окисляет 0.5 ммоль/л Am(III) до Am(VI) за 10 мин на 40, 80, 96 и 96% в растворе 3, 1, 0.5 и 0.1 моль/л H_3PO_4 [96]. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах соответствуют реакции 1-го порядка по $[\text{Am}^{3+}]$. Реакция замедляется с ростом $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ от 0.5 до 3 моль/л и ускоряется с подъемом температуры от 10 до 95°C. Энергия активации составляет 38 кДж/моль.

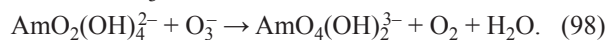
Am(VI) устойчив в растворе, содержащем 10 ммоль/л Ag_3PO_4 и 0.05 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, при 20–22°C 40 ч в 1 моль/л H_3PO_4 , 30 ч в 0.1 моль/л H_3PO_4 , затем он восстанавливается по реакции нулевого порядка, кажущаяся константа 3.6×10^{-3} ч⁻¹.

Am(VI) получали действием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на Am(III) в растворе NaHCO_3 при нагревании или на Am(V) в растворе 2 моль/л Na_2CO_3 при 90°C [98]. Окисление Am(III) персульфатом аммония изучено в растворах K_2CO_3 [99, 100], $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 [100]. Концентрация Am(III) убывала с постоянной ско-

ростью, накопление Am(VI) начиналось, когда оставалось 10% Am(III), так как Am(VI) исчезал в реакции (93). В растворе 1.9 моль/л K_2CO_3 , содержащем 0.025 моль/л $S_2O_8^{2-}$ и по 0.9 ммоль/л Am(III) или Am(V), при 72.5°C скорость окисления Am(III) и Am(V) равна 3.5×10^{-5} и 1.1×10^{-5} моль·л⁻¹·мин⁻¹. Скорость окисления Am(III) при 72.5°C не зависит от $[K_2CO_3]$ (1.30–2.46 моль/л), растет с увеличением $[S_2O_8^{2-}]$ (0.025–0.100 моль/л) и температуры (58–83°C). Окисление Am(V) ускоряется с повышением $[Am(V)]$, $[S_2O_8^{2-}]$, температуры и уменьшается от 3.2×10^{-5} до 0.9×10^{-5} моль·л⁻¹·мин⁻¹ с ростом $[K_2CO_3]$ от 1.30 до 2.46 моль/л ($[Am(V)] = 0.9$ ммоль/л, $[S_2O_8^{2-}] = 0.05$ моль/л, 72.5°C). В растворе 2.46 моль/л K_2CO_3 окисление Am(V) происходит только на 50%, после максимума начинается восстановление Am(VI). Мы считаем, что в растворе образуется H_2SO_5 , гидролиз которой приводит к появлению H_2O_2 и реакциям восстановления Am(VI) пероксидом водорода.

Энергия активации для окисления Am(III) до Am(V) и Am(V) до Am(VI) равна 142 ± 8 кДж/моль [99]. В растворах идут реакции (2), (5), (40), (41), (65), (90)–(93). Различие в поведении Am(III) и Am(V) вызвано тем, что $k_{90} = 2.5 \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹, а по оценке $k_{92} = 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [101]. Подобные результаты получены в растворах Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$.

Am(VI) был окислен до Am(VII) в охлажденном растворе NaOH ион-радикалами O_3^- , полученными действием озона или γ -облучением в присутствии N_2O или $K_2S_2O_8$ [102], по реакции (98). Имеют место реакции Am(VII) и Am(VI) с H_2O и продуктами разложения O_3^-



Выход Am(VII), оцененный по его реакциям с Np(VI) или Pu(VI), составляет 40–60%.

Кюрий. Персульфат был использован для получения кюрия(IV) в растворах ненасыщенного фосфорвольфрамата [19, 66]. Бесцветный при 25°C раствор 0.4 ммоль/л Cm(III), содержащий $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ и 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$, при нагревании до ~100°C стал темно-красным, Cm(III) окислился до Cm(IV) по реакциям, подобным (26), (27). Спектр поглощения характеризуется тремя широкими полосами. Интенсивность полос со временем падает, происходит восстановление Cm(IV) водой и продуктами радиолиза H_2O .

Берклий. Окисление $^{249}Bk(III)$ до $^{249}Bk(IV)$ в растворах 0.1–10 моль/л HNO_3 смесью $AgNO_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ при ~25°C изучено в работе [16]. Степень окисления определяли экстракцией раствором 0.15 моль/л Д2ЭГФК в гептане. Было показано, что в растворе 4 моль/л HNO_3 , содержащем 0.1 моль/л $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0.13 ммоль/л $AgNO_3$, за 20 мин окисляется 20% Bk(III). Выход Bk(IV) повышается с увеличением $[AgNO_3]$ и при 2.6 ммоль/л достигает 60%. В растворе 4 моль/л HNO_3 , содержащем 11.8 ммоль/л $AgNO_3$ и 0.05 моль/л $S_2O_8^{2-}$, за 20 мин Bk(III) окисляется ионом Ag(II) полностью до Bk(IV). В работе [63] показано, что в растворе 4 моль/л HNO_3 выход Bk(IV) слабо зависит от температуры (10–90°C). Время максимального окисления Bk(III) при 20–70°C равно 5 мин, при 10°C – 10 мин.

Bk(III) в растворе 1–10 моль/л H_3PO_4 в отсутствие ионов Ag^+ не окисляется персульфат-ионами ни при 20, ни при 100°C.

Калифорний. $^{249}Cf(III)$ (0.2 ммоль/л) окисляется до Cf(IV) с помощью 0.1 моль/л $K_2S_2O_8$ в растворе $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ [66]. При нагревании почти до 100°C раствор приобретал интенсивную темно-серую окраску, интенсивность ее при дальнейшем нагревании уменьшалась. При 20°C раствор быстро обесцвечивался. При нагревании протекали реакции, подобные реакциям (26), (27). Выдерживание раствора при высокой температуре приводило к снижению pH и образованию H_2O_2 . Кроме того Cf(IV) реагировал с H_2O .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены свойства и устойчивость иона $S_2O_8^{2-}$ и механизмы его реакций с ионами *f*-элементов в водных растворах в диапазоне pH 0–14. Реакции с его участием протекают в двух направлениях. Первое направление – разложение $S_2O_8^{2-}$ на ион-радикалы SO_4^- , которое ускоряют ионы H^+ , OH^- , Ag^+ , Co^{2+} и другие. В растворах с $[H^+] > 0.5$ или с $[OH^-] > 0.5$ моль/л образуется монопероксосерная кислота H_2SO_5 , гидролиз которой генерирует H_2O_2 . Радикалы SO_4^- окисляют ионы *f*-элементов и переводят ионы OH^- и CO_3^{2-} в радикалы-окислители OH и CO_3^- , превращают ионы $H_2PO_4^-$ и NO_3^- в соединения-восстановители. В азрированных щелочных растворах радикал OH трансформируется в ион-радикал O_3^- , который окисляет Np(VI), Pu(VI), Am(VI) до семивалентно-

го состояния. Смесь Ag^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ используется для окисления Np(VI) в растворе NaOH , Pu^{4+} до PuO_2^{2+} в кислой среде, Am^{3+} до Am(IV) в растворе H_3PO_4 или 5 моль/л HNO_3 в присутствии гетерополиосоединений, Am^{3+} до AmO_2^{2+} в растворе HNO_3 . Разложение $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на радикалы происходит при фото- и радиационном облучении. Радикальные реакции описываются законом скорости нулевого порядка относительно иона металла. Второе направление – взаимодействие $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с ионами NpO_2^+ , Pu^{3+} , Am^{3+} . Реакция протекает со скоростью первого порядка относительно окисляемого иона. В случае U^{4+} , Np^{4+} в кислых средах, Pu(IV) в растворе K_2CO_3 образуются комплексы указанных ионов с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Окисление ионов f -элементов в комплексах с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ протекает по закону скорости первого порядка.

Среди нерешенных задач – выяснение механизма разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в карбонатных и щелочных средах, изучение реакций с его участием во фторидных растворах, содержащих актиниды и продукты деления, применение смеси Ag^+ или Co^{2+} + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах ГПС с Tb^{3+} , Pr^{3+} , в растворах NaOH с Pu(VI) и Am(VI) . Для повышения выхода Am(VII) предложено использовать $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе 8 моль/л KOH при -60°C [103]. Раствор Am(VI) нужно озонировать, добавить $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, барботировать N_2O и облучать. Действие радикалов O^- и SO_4^- повысит выход Am(VII) и, возможно, позволит наблюдать Am(VIII) .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика. М.; Л.: Химия. 1964. Т. 3. С. 750.
2. Stanbury D.M. // *Advances in Inorganic Chemistry*. San Diego, California, USA: Academic, 1989. Vol. 33. P. 69.
3. Ершов Б.Г., Самуйлова. С.Д. // *ХВЭ*. 1978. Т. 12, № 6. С. 559.
4. Lee Ch., Kim H.-H., Park N.-B. // *Membr. Water Treat.* 2018. Vol. 9, N 6. P. 405.
5. Kolthoff I.M., Miller I.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73, N 7. P. 3055.
6. Bratsch S.G. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. Vol. 18, N 1. P. 1.
7. Neta P., Huie R.E., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17, N 3. P. 1027.
8. Christensen H., Sehested K., Corfitzen H. // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86, N 9. P. 1588.
9. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17. N. 2. P. 513.
10. Лунёнок-Бурмакина В.А., Потемская А.П. // *Укр. хим. журн.* 1964. Т. 30, № 12. С. 1262.
11. Аджемян Ц.А. Дисс. ... д.т.н. Л., 1956.
12. Прокопчик А.Ю., Яницкий И.В., Садукас А.С. // *Тр. АН Литовской ССР.* 1960. Б1 (21). С. 119.
13. Chandra Singh U., Venkatarao K. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. Vol. 38, N 3. P. 541.
14. Prakash A., Mehrotra R.M., Kapoor R.C. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976. N 16. P. 1978.
15. Matthews R.W., Sworski T.J. // *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79, N 7. P. 631.
16. Milyukova M.S., Malikov D.A., Myasoedov B.F. // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1977. Vol. 29, N 3. P. 93.
17. Милюкова М.С., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 1978. Т. 20, № 4. С. 601.
18. Казаков В.П., Лапшин А.И., Бирюков Н.Д. // *ЖНХ.* 1970. Т. 15, № 9. С. 2565.
19. Сапрыкин А.С., Шилов В.П., Спицын В.И., Крот Н.Н. // *ДАН СССР.* 1976. Т. 226, № 4. С. 853
20. Шилов В.П., Бухтиярова Т. Н., Журавлева О.П., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1979. Т. 21, № 5. С. 714.
21. Сапрыкин А.С., Спицын В.И., Крот Н.Н. // *ДАН СССР.* 1976. Т. 231, № 1. С. 150.
22. Федосеев А.М., Крот Н.Н., Спицын В.И. // *Радиохимия.* 1986. Т. 28, № 1. С. 89.
23. 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.
24. Каневский Е.А., Федорова Л.А. // *Радиохимия.* 1960. Т. 2, № 5. С. 559.
25. Каневский Е.А., Федорова Л.А. // *ЖНХ.* 1960. Т. 5, № 10. С. 2216.
26. Ермаков В.А. // *Радиохимия.* 1985. Т. 27, № 6. С. 726.
27. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // *Radiat. Phys. Chem.* 1979. Vol. 13, N 1–2. P. 57.
28. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *ДАН СССР.* 1997. Т. 355, № 5. С. 648.
29. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997, № 12. С. 2134.
30. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40, № 3. С. 208.
31. Хамидуллина Л.А., Лотник С.В., Казаков В.П. // *Радиохимия.* 1998. Т. 41, № 4. С. 311.
32. Чистяков В.М., Ермаков В.А., Мокроусов А.Д., Рыков А.Г. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 1. С. 118.
33. Шилин И.В., Румянцева Т. А., Беляев А.В. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 5. С. 706.
34. Фролова Л.М., Чистяков В.М., Ермаков В.А., Рыков А.Г. // *Радиохимия.* 1975. Т. 17, № 3. С. 410.

35. Чистяков В.М., Ермаков В.А., Мокроусов А.Д., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 401.
36. Ротманов К.В., Андрейчук Н.Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42, № 6. С. 512.
37. Спицын В.И., Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Гельман А.Д. // ДАН СССР. 1968. Т. 181, № 1. С. 128.
38. Шилов В.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 1. С. 9.
39. Шилов В.П., Федосеев А.М., Ершов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 297.
40. Шилов В.П., Степанова Е.С. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 5. С. 676.
41. Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6. С. 515.
42. Шилов В.П., Степанова Е.С., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 1. С. 53.
43. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 4. С. 761.
44. Николаевский В.Б., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 426.
45. Шилов В.П., Пикаев А.К., Крот Н.Н., Степанова Е.С. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 608.
46. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 1. С. 124.
47. Шилов В.П., Милованов А.И., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 2. С. 196.
48. Конник Р. // Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца / Пер. с англ. под ред. А.В. Николаева. М. Изд-во иностр. лит., 1955. С. 188.
49. Ермаков В.А., Чистяков В.М., Фролова Л.М., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 234.
50. Комков Ю.А., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1969. Т. 11, № 4. С. 407.
51. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 337–338.
52. Комков Ю.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 2. С. 227.
53. Ананьев А.В., Шилов В.П. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 110.
54. Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6. С. 519.
55. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // Radiat. Eff. Lett. 1981. Vol. 57. N 6. P. 1165.
56. Ерин Е.А., Шафиев А.И., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 1. С. 93.
57. Френкель В.Я., Лебедев И.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 6. С. 836.
58. Лебедев И.А., Милукова М.С., Френкель В.Я., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф., Михайлов В.М. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 652.
59. Myasoedov B.F., Milyukova M.S., Litvina M.N. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1976. Vol. 25, N 1. P. 33.
60. Myasoedov B.F., Lebedev I.A., Milyukova M.S. // Rev. Chim. Miner. 1977. Vol. 14, N 2. P. 160.
61. Милукова М.С., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 3. С. 349.
62. Лебедев И.А., Мазур Ю.Ф., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 2. С. 207.
63. Литвина М.Н., Маликов Д.А., Милукова М.С., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 653.
64. Френкель В.Я., Лебедев И.А., Тихонов М.Ф., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И. // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 6. С. 844.
65. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н., Спицын В.И., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 565.
66. Косяков В.Н., Тимофеев Г.А., Ерин Е.А., Андреев В.И., Копытов В.В., Симакин Г.А. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 511.
67. Ерин Е.А., Копытов В.В., Рыков А.Г., Косяков В.Н. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 1. С. 63.
68. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 36.
69. Milyukova M.S., Litvina M.N., Myasoedov B.F. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 44, N 4. P. 259.
70. Милукова М.С., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 6. С. 706.
71. Милукова М.С., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 6. С. 736.
72. Маликов Д.А., Милукова М.С., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 4. С. 105.
73. Милукова М.С., Варезкина И.С., Кузовкина Е.В., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 3. С. 334.
74. Юсов А.Б., Шилов В.П. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 3. С. 244.
75. Trofimov T.I., Kulyako Yu.M., Malikov D.A., Myasoedov B.F. // Mendeleev Commun. 1996, N 6. P. 226.
76. Хиженяк П.Л. Автореф. дис. ... к.х.н. М.: ГЕОХИ, 1987. 24 с.
77. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 6. С. 21.
78. Гоголев А.В., Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К. // Изв.АН СССР. Сер. хим. 1990, № 1. С. 28.
79. Stephanou S.E., Nigon J.P., Penneman R.A. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21, N 1. P. 43.
80. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 5. С. 61.
81. Ермаков В.А., Тимофеев Г.А., Рыков А.Г., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 5. С. 709.
82. Мясоедов Б.Ф., Молочникова И.П., Лебедев И.А. // ЖАХ. 1975. Т. 30, № 7. С. 1337.
83. Ермаков В.А., Фролов А.А. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 1. С. 68.
84. Asprey L.B., Stephanou S.E., Penneman R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72, N 3. P. 1425.
85. Asprey L.B., Stephanou S.E., Penneman R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, N 12. P. 5715.

86. *Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 6. С. 826.
87. *Шилов В.П., Николаевский В.Б.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 289.
88. *Пицаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, № 2. С. 387.
89. *Рыков А.Г., Ермаков В.А., Тимофеев Г.А., Чистяков В.М., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1971. Т. 13, № 6. С. 832.
90. *Пеннеман Р., Эспри Л.* // Материалы междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955. М.: ГНТИХЛ, 1958. Т. 7. С. 435.
91. *Word M., Welch G.A.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 4058.
92. *Ohyoshi A., Juo A., Shinohara T., Ohyoshi E.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 6, N 2. P. 121.
93. *Ohyoshi A., Juo A., Kanaja T.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 7, N 1. P. 7.
94. *Ohyoshi A., Juo A., Shinohara T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. Vol. 44, N 11. P. 3047.
95. *Ермаков В.А., Фролов А.А., Рыков А.Г.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 615.
96. *Milyukova M.S., Litvina M.N., Myasoedov B.F.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 42, N 1. P. 21.
97. *Шульц Ч., Пеннеман Р.* // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 407.
98. *Coleman J.S., Keenan T.K., Jones L.H., Carnall W.T., Reppeman R.A.* // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 58.
99. *Ермаков В.А., Рыков А.Г., Тимофеев Г.А., Джадаев А.В., Яковлев Г.Н.* // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 3. С. 380.
100. *Чистяков В.М., Ермаков В.А., Мокроусов А.Д., Рыков А.Г.* // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 810.
101. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 533.
102. *Крот Н.Н., Шилов В.П., Николаевский В.Б., Пицаев А.К., Гельман А.Д., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217, № 3. С. 589.
103. *Николаевский В.Б., Шилов В.П.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 3. С. 209.