

# ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ АКТИНИДОВ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2022 г. В. П. Шилов\*, А. М. Федосеев\*\*, Б. Ф. Мясоедов\*\*\*

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

Поступила в редакцию 28.02.2021, после доработки 24.04.2021, принята к публикации 29.04.2021

Проведен анализ опубликованных данных о реакциях диспропорционирования актиноидов в водных растворах кислот, карбонатов и щелочей, в растворах ненасыщенных гетерополисединений, комплексов, в органических средах, содержащих экстрагенты. Показано, что зависимость от  $[H^+]$  и порядок по  $H^+$  связаны с разностью стандартных потенциалов возникающих и вступающих в реакцию пар ионов. Протекание реакций осложняется образованием катион-катионных комплексов  $An(V)-An(VI)$  и других. Определены условия, в которых актиноиды в той или иной степени окисления остаются устойчивыми к диспропорционированию. Среди нерешенных вопросов следует отметить желательность исследований указанных реакций в растворах фторидов,  $H_3PO_4$ , ненасыщенных гетерополисединений, краун-эфиров, порфиринов, в присутствии экстрагентов.

**Ключевые слова:** диспропорционирование, кинетика, актиноиды(IV, V, VI), водные кислые растворы, карбонатные растворы, щелочные растворы, гетерополианионы, органические среды, катион-катионные комплексы.

**DOI:** 10.31857/S003383112203008X, **EDN:** FQHPWO

У элементов, существующих в нескольких степенях окисления, в растворах соседние пары ионов (молекул) могут иметь близкие значения потенциалов. В этом случае происходит диспропорционирование, т.е. самоокисление–восстановление, например,  $2Ag(II) \rightarrow Ag(I) + Ag(III)$ ,  $2Au(II) \rightarrow Au(I) + Au(III)$ ,  $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ . Актиниды U, Np, Pu, Am имеют степени окисления от 3 до 6 и 7. Диспропорционирование – неотъемлемая часть химии этих элементов в водных и органических средах. В книге [1] обобщены исследования реакций диспропорционирования преимущественно в растворах кислот, ограниченные результатами, полученными до 1974 г. С того времени появились работы, в которых изучена устойчивость ионов актиноидов в водных растворах, содержащих сильно комплексообразующие лиганды, а также в органических средах. Восполнить возникший пробел в обобщении вновь накопленных результатов призван данный обзор. Чтобы картина была по возможности полной, в обзоре упомянуты ранние работы.

Для прогнозирования возможности протекания окислительно-восстановительных реакций необходимы сведения о потенциалах пар,  $E$ , актиноидов в растворах разного состава. Эти сведения представлены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что значения  $E_{(VII)/(VI)}$  нептуния, плутония, америция в кислых средах весьма велики по сравнению с  $E_{(VI)/(V)}$  этих элементов, поэтому в кислых растворах реакции диспропорционирования  $An(VI)$  исключены. В щелочной среде  $E_{(VII)/(VI)}$  резко уменьшается с ростом концентрации щелочи,  $E_{(VI)/(V)}$  меняется мало, в крепких щелочных растворах должно происходить диспропорционирование актиноидов(VI). Актиниды(V) в кислой среде могут диспропорционировать. В карбонатной и щелочной среде U(V) и Pu(V) неустойчивы. В кислой среде склонность к диспропорционированию проявляют Pu(IV) и Am(IV). В бикарбонатном растворе неустойчив Am(IV). Кинетика диспропорционирования актиноидов рассматривается далее.

Таблица 1. Влияние состава раствора на формальные потенциалы пар актинидов

Раствор	Потенциалы пар, В (25°C)				Ссылки
	VII/VI	VI/V	V/IV	IV/III	
Уран					
1 моль/л HClO <sub>4</sub>		-0.631		-0.631	[11]
1 моль/л HCl			0.334	-0.640	[2]
1 моль/л NaHCO <sub>3</sub>		-0.63			[3]
1 моль/л K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		-0.6	0	-2.08	[4]
Нептуний					
1 моль/л HClO <sub>4</sub>	2.20 [5]	1.137	0.739	0.155	[6]
1 моль/л K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0.44	0.1	-1.32	[4, 7]
1 моль/л NaOH	0.587 [8]	0.125			[9]
14.1 моль/л NaOH	0.131				[10]
Плутоний					
1 моль/л HClO <sub>4</sub>	2.5 [5]	0.982	1.170	0.982	[11]
1 моль/л K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0.32	0.6	-0.495	[4, 7]
1 моль/л NaOH	0.849 [10]	0.25 и 0.21		-0.95	[12, 13]
4 моль/л NaOH			0.44		[12]
10.1 моль/л NaOH	0.540 [10]	0.20			[14]
Америций					
1 моль/л HClO <sub>4</sub>	2.7 [5]	1.60 <sup>a</sup>	0.84 <sup>a</sup>	2.62 <sup>a</sup>	[15]
0.54–4.34 моль/л H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		1.43–1.26			[16]
12–15 моль/л H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>				1.80–1.77	[17]
2.8 KHCO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , pH 8.87				0.99	[18]
1 моль/л K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0.90	0.5		[7, 4]
1 моль/л NaOH	1.05 [19]	0.68	0.20–0.50	<0.25	[20]
10 моль/л NaOH		0.63	0.17–0.59	<0.18	[20]

<sup>a</sup> Стандартные потенциалы, они близки к потенциалам в растворе 1 моль/л HClO<sub>4</sub>.

### УРАН

В водных кислых растворах U<sup>3+</sup> окисляется водой, одновременно могут существовать U<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Равновесие реакции (1) в растворах HClO<sub>4</sub> и HCl изучено в работе [21].



При ионной силе  $I = 0$  константа равновесия реакции (1)  $K_0 = 1.7 \times 10^6$ . Но в работе [22] при  $I = 0$  также экспериментально получено  $K_0 = 7 \times 10^4$ . Если сравнить формальные потенциалы пар U(V/IV) и U(VI/V) в растворе 1 моль/л HClO<sub>4</sub>, то  $K_0 = 4 \times 10^4$ . При переходе от 1 к 0.05 моль/л HClO<sub>4</sub> равновесная доля UO<sub>2</sub><sup>+</sup> увеличивается от 0.25 до 50%.

Скорость реакции (1), изученной полярографическим методом, описывается уравнением (2) [23]

$$-d[\text{U(V)}]/dt = 2k^1[\text{U(V)}]^2. \quad (2)$$

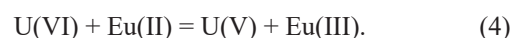
Мы используем это выражение в отличие от оригинальных статей, где в правой части коэффициент 2 отсутствует.

В растворе с  $I = 0.4$  и 25°C  $2k^1$  линейно увеличивается с ростом активности ионов водорода (H<sup>+</sup>). Поэтому  $2k^1 = 2k(\text{H}^+)$  и  $2k = 130 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Показано [24], что в растворах 0.026–3.7 моль/л HClO<sub>4</sub> с ионной силой 3.8 (NaClO<sub>4</sub>) при комнатной температуре уравнение скорости имеет вид

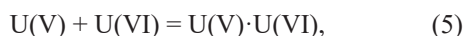
$$-d[\text{U(V)}]/dt = 2k[\text{U(V)}]^2[\text{H}^+], \quad (3)$$

$2k = 1800 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Подборка значений  $k$  при разных величинах ионной силы приведена в книге [1].

Реакция (1) замедляется ионами уранила [25]. В этой работе U(V) получали по реакции (4) и, по-видимому, считали, что Eu(III) не влияет на протекающие последующие процессы:



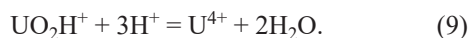
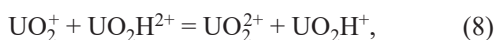
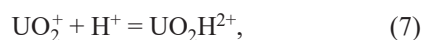
Константа скорости второго порядка  $2k'$  при  $I = 2.0$ ,  $[U(V)] = 2$  ммоль/л,  $[H^+] = 0.05$  моль/л,  $25.1^\circ\text{C}$  уменьшается от 27.7 до 4.87 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> с ростом  $[U(VI)]$  от 2.76 до 199 ммоль/л. Кроме того, в диапазоне 0.05–0.4 моль/л  $H^+$  с увеличением  $[U(VI)]$  в тех же пределах порядок по  $H^+$  снижается до 0.77 и 0.46. Авторы работы [25] считают, что  $U(V)$  и  $U(VI)$  образуют катион-катионный комплекс, предлагают следующий механизм процесса, включающий реакции (1), (5), (6):



Константа образования катион-катионного комплекса  $\beta = 16$  при  $25.1^\circ\text{C}$  в растворе 0.4 моль/л  $H^+$ .

Кинетика реакции (1) дополнительно изучена в работе [26], в которой  $U(V)$  с концентрацией 13 ммоль/л получен по реакции (4). При  $I = 2.5$  в диапазоне  $[H^+] = 0.25$ – $2.0$  моль/л и  $20^\circ\text{C}$   $2k'$  изменяется от 148 до 796 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Порядок по  $[H^+]$  равен 0.81.

Механизм реакции (1) включает стадии



В  $D_2O$   $2k'$  выше, чем в  $H_2O$ . Автор работы [26] предлагает другой механизм:



Этот механизм поддержан в работе [27] с использованием квантово-химических расчетов.

Реакция (1) ускоряется в растворе 0.45 моль/л  $H_2SO_4$  [28]. Уран(V) получали фотовосстановлением 1.56 ммоль/л  $U(VI)$  в присутствии 0.17 моль/л  $C_2H_5OH$ .  $[U(V)]$  при комнатной температуре уменьшается с константой скорости  $k' = (2.3 \pm 0.9) \times 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

В растворах  $H_2SO_4$ , содержащих 500 ммоль/л  $U(VI)$ , полученный электрохимически  $U(V)$  диспропорционировал медленнее [29] из-за образования катион-катионного комплекса  $U(V) \cdot U(VI)$ .

$[H_2SO_4]$ , моль/л	0.0025	0.05	0.25
$k'$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	170	2630	4190

В книге [1] отмечено влияние на реакцию (1) ионов  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ , органических кислот.

Диспропорционирование неоксигенированного  $U(V)$ , связанного в комплекс с анионами насыщенного фосфорвольфрамата  $K_7P_2W_{17}O_{61}^{3-}$ ,  $L$ , изучено в работе [30]. Раствор  $K_{16}U^{IV}(P_2W_{17}O_{61})_2$ , имеющего полосу поглощения при  $\lambda = 696$  нм, озонировали 5–6 мин до изменения цвета от красно-фиолетового до желтого. Происходила реакция



Озон удаляли пропусканием воздуха и следили за нарастанием оптического поглощения при  $\lambda = 696$  нм. В конце опыта оптическое поглощение  $D_{696}$  составляло половину начального значения  $D$ , т.е. в растворе происходило диспропорционирование



Чтобы избежать уменьшения рН раствора во время реакции, использовали смесь по 0.01–0.05 моль/л  $NaAc$  и  $NaAc$ . Нарастание  $D_{696}$  протекало по закону скорости 1-го порядка, т.е. реакция диспропорционирования  $U(V)$  описывается уравнением

$$-d[U(V)]/dt = k_1[U(V)]. \quad (14)$$

Снижение рН от 4 до 1.7 почти не меняло  $k_1$ . Рассмотрено влияние кислорода,  $L$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaAc$ . Энергия активации 80.7 кДж/моль. Механизм требует дополнительного изучения.

Диспропорционирование  $U(V)$  в растворах  $NaHCO_3 + Na_2CO_3$  изучено методом циклической хронопотенциометрии [31].  $U(V)$  образуется на поверхности электрода и исчезает в объеме раствора. Кинетика реакции описывается уравнением (2). В растворе 1 моль/л  $NaHCO_3 + 16.9$  ммоль/л  $Na_2CO_3$  (рН 8.57) и  $25^\circ\text{C}$   $k' = 12.7$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Рассмотрено влияние  $[HCO_3^-]$  и  $[CO_3^{2-}]$ , а также рН на кинетику реакции. Авторы работы [31] считают, что реагируют комплексы  $UO_2(CO_3)_3^{5-}$  и  $UO_2(HCO_3)(CO_3)^{2-}$ .

Таким образом, уран(V) в растворах с  $[H^+]$  выше 0.01 моль/л неустойчив, скорость исчезновения  $U(V)$  пропорциональна  $[U(V)]^2$  и  $[H^+]$ . Анионы ускоряют уменьшение  $[U(V)]$ ,  $U(VI)$  образует катион-катионный комплекс  $U(V) \cdot U(VI)$ , который тормозит процесс и снижает порядок реакции по  $H^+$ , что не нашло объяснения.

$U^{5+}$  в комплексе с фосфорвольфрамом диспропорционирует в реакции 1-го порядка.

## НЕПТУНИЙ

В растворах кислот нептуний существует в виде ионов  $\text{Np}^{3+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$  и  $\text{NpO}_3^+$ . Вода окисляет  $\text{Np}^{3+}$  и восстанавливает  $\text{NpO}_3^+$ , ионы  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$  устойчивы, при некоторых условиях между ними устанавливается равновесие



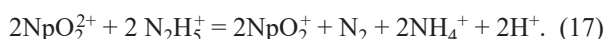
**Нептуний(V).** В растворах  $\text{HClO}_4$  константа равновесия  $K = \text{Np(IV)}[\text{Np(VI)}]/[\text{Np(V)}]^2$  зависит от  $[\text{HClO}_4]$  (см. ниже данные для  $25^\circ\text{C}$  [32]):

$[\text{HClO}_4]$ , моль/л	1	5.34	7.11	8.45	8.67
K	$1.74 \times 10^{-7}$	0.127	5.78	180	200

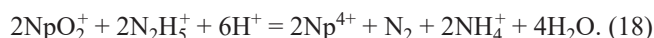
При  $[\text{HClO}_4] > 8$  моль/л равновесие (15) смещено вправо, что позволило изучить кинетику реакции [33]. Скорость реакции (15) описывается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = 2k'[\text{Np(V)}]^2. \quad (16)$$

Более детально кинетика реакции (15) в растворе  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$  ( $I = 5$  моль/л) в диапазоне  $72\text{--}92^\circ\text{C}$  изучена в присутствии гидразина [34], который восстанавливает  $\text{NpO}_2^{2+}$



Сумма уравнений (15) и (17) приводит к выражению

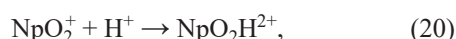


Скорость восстановления равна половине скорости диспропорционирования и описывается уравнением

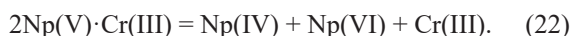
$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k'[\text{Np(V)}]^2, \quad (19)$$

где  $k' = k[\text{H}^+]^2$  и  $k = (1.38 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $92^\circ\text{C}$ ). Для реакции (15)  $2k = 2.76 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Энергия активации  $76 \pm 2$  кДж/моль.

Механизм реакции (15) включает стадии [34]



$\text{Np(V)}$ , связанный в комплекс с  $\text{Cr(III)}$ , А, в растворе  $9.08$  моль/л  $\text{HClO}_4$  претерпевает превращение при  $22^\circ\text{C}$  [35]. Стехиометрия реакции соответствует уравнению



Уравнение скорости имеет вид

$$-d[A]/dt = k[A], \quad (23)$$

где  $k = 3 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , что близко к константе скорости диссоциации  $\text{Np(V)} \cdot \text{Cr(III)}$  ( $k = 2.5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ), рассчитанной по данным работы [36]. Таким образом, в данных условия диспропорционирование протекает быстрее, чем диссоциация  $\text{Np(V)} \cdot \text{Cr(III)}$ .

Ионы  $\text{HSO}_4^-$  ускоряют реакцию (15) [37]. В растворах  $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $I = 2.6$ ,  $25.1^\circ\text{C}$ ) уменьшение  $[\text{Np(V)}]$  передается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}]^2[\text{H}^+]^{0.092}[\text{HSO}_4^-]^{1.32}, \quad (24)$$

где  $k = 6.07 \times 10^{-3} \text{ л}^{2.4} \cdot \text{моль}^{-2.4} \cdot \text{с}^{-1}$ . Энергия активации  $59.9 \pm 1.3$  кДж/моль ( $15.5\text{--}35.15^\circ\text{C}$ ). Авторы считают, что реагируют различные комплексы  $\text{Np(V)}$ .

Гетерополианионы  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ , L, способны образовывать прочные комплексы с  $\text{An}^{4+}$  и слабосвязанные с  $\text{AnO}_2^+$  и  $\text{AnO}_2^{2+}$ . Поэтому в присутствии L  $\text{Np(V)}$  диспропорционирует в растворах с pH 0–7. Равновесие этой реакции исследовано в ацетатных растворах ( $[\text{Na}^+] = 1$  моль/л, pH 4.5–6.5), прочность комплекса  $\text{Np}^{\text{IV}}\text{L}_2 \text{lg}\beta_2 = 34$  [38]. Кинетика процесса в диапазоне pH 0–7 изучена в работах [39–42]. Было найдено [40–42], что порядок по  $\text{Np(V)}$  первый. Превращение  $\text{Np(V)}$  в растворе 1 моль/л  $\text{H(Na)ClO}_4$  (pH 0–4), содержащем  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , изучена в работе [42]. Скорость реакции передается уравнением

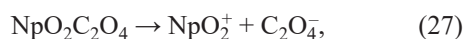
$$-d[\text{Np(V)}]/dt = 2k[\text{Np(V)}][\text{L}]. \quad (25)$$

В растворе 1 и 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  и комнатной температуре  $2k$  равно 3.8 и 6.45  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , т.е. замена  $\text{H}^+$  на  $\text{Na}^+$  облегчает образование активированного комплекса. Рост pH до 4.1 снижает  $2k$  в 50 раз, т.е. для реакции необходимы ионы  $\text{H}^+$ . Продукт реакции  $\text{Np(IV)}$  тормозит процесс. В растворах без  $\text{NaClO}_4$  (pH 2–5) процесс носит сложный характер. Для понимания механизма необходимо дальнейшее изучение процесса.

Органические анионы, например,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  или ЭДТА, связывают  $\text{Np}^{4+}$  и  $\text{NpO}_2^{2+}$  в прочные комплексы, благодаря чему  $\text{Np(V)}$  диспропорционирует в слабокислых средах. В растворе 0.074–0.25 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  в диапазоне pH 1–3.5 и  $40.8\text{--}64.8^\circ\text{C}$   $\text{Np(V)}$  медленно превращается в  $\text{Np(IV)}$  [43]. Стехиометрия реакции передается уравнением



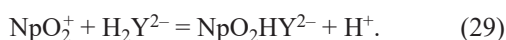
Образующийся после реакции (15) Np(VI) участвует в следующих реакциях:



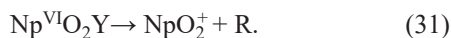
Скорость восстановления равна половине скорости диспропорционирования и описывается уравнением (19). В растворе 0.074 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $I = 0.2$ ),  $57.5^\circ\text{C}$  рост pH от 1.0 до 1.55 увеличивает  $2k'$  от 0.117 до 0.315 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, повышение pH до 3.5 снижает  $2k'$  до 0.02 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Энергия активации 68 кДж/моль, ниже, чем в растворе  $\text{HClO}_4$ .

Авторы работы [43] считают, что реагируют комплексы Np(V) с  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  состава 1 : 1 и 1 : 2.

В присутствии ЭДТА, Y, диспропорционирование Np(V) протекает в растворах с pH 3–5. Для сохранения pH использовали раствор ЭДТА в бифталатном буфере [44]. В результате реакции диспропорционирования накапливается Np(IV). В данной системе ЭДТА существует в виде  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , Np(V) образует комплекс



Далее протекают реакции



Радикал R либо восстанавливает Np(VI), либо исчезает в побочных реакциях. Скорость процесса описывается уравнением (19). При  $25^\circ\text{C}$  в растворе, содержащем 30 ммоль/л ЭДТА,  $k'$  уменьшается от 0.132 до 0.010 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> с повышением pH от 3.08 до 4.88.

В координатах pH–lg $k'$  экспериментальные точки лежат на прямой с наклоном  $n = -0.65$ . Скорость трансформации Np(V) в диапазоне pH 3–5 передается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}]^2[\text{H}^+]^{0.65}. \quad (32)$$

Энергия активации 74 кДж/моль.

В отличие от растворов ЭДТА в растворах ДТПА Np(V) не диспропорционирует, но восстанавливается [45]. В растворах 1,2-циклогександиамина-тетраацетата Np(V) частично восстанавливается и частично диспропорционирует [46].

В растворе пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты,  $\text{H}_2\text{DPA}$ , Np(V) диспропорционирует, при этом накапливаются Np(IV) и Np(VI) в равной концентрации [47]. Скорость реакции передается уравнением (16). В растворе 1 моль/л  $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4$ , содержащем 10 ммоль/л  $\text{H}_2\text{DPA}$  и 1.5 ммоль/л Np(V), при  $20^\circ\text{C}$  зависимость lg( $2k'$ ) немного повышается с ростом pH от 0 до 1.8 и затем снижается. Максимальная величина  $2k'$  около 0.7 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Авторы работы [47] считают, что реагируют комплексы Np(V) с  $\text{HDPA}^-$  состава 1 : 1 и 1 : 2. Энергия активации  $E_A = 50.9 \pm 2$  кДж/моль ( $18\text{--}45^\circ\text{C}$ ), что ниже, чем в растворе  $\text{HClO}_4$ .

Репропорционирование Np(V) исследовано в растворах кислот, в воде с добавлением  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ацетона, карбонатных средах [1].

В дезаэрированном растворе 0.025–4.0 моль/л LiOH реакция Np(IV) + Np(VI) протекает за время перемешивания взвеси Np(OH)<sub>4</sub> с раствором Np(VI) [48].

Уменьшение  $[\text{H}_2\text{O}]$  сдвигает равновесие (15) вправо. Np(V) диспропорционирует в концентрированной уксусной кислоте [49] или в растворе  $\text{HCO}_2\text{OH}$ , содержащем  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HClO}_4$  [50].

В растворе  $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5$  моль/л  $\text{HCl}$  нептуний (V) устойчив, если  $[\text{H}_2\text{O}] < 0.1\%$ . Рост  $[\text{H}_2\text{O}]$  до 1% вызывает диспропорционирование Np(V) [51]. Скорость реакции описывается уравнением (16), константа скорости  $2k'$  в растворе с 3 об%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) увеличивается от  $7.4 \times 10^{-2}$  до  $73 \times 10^{-2}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> в диапазоне  $[\text{HCl}] = 0.8\text{--}1.7$  моль/л, т.е.  $2k'$  зависит от  $[\text{HCl}]^3$ . Добавка  $\text{H}_2\text{O}$  до 3% увеличивает  $2k'$ , выше 3% – уменьшает  $2k'$ . Энергия активации 66 кДж/моль. Реакция не идет, если брать  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  или  $\text{HClO}_4$ . Действуют совместно  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Добавление  $\text{C}_6\text{H}_6$  или диоксана к метанольному раствору Np(V) снижает устойчивость последнего [52]. В растворе, содержащем 50%  $\text{C}_6\text{H}_6$  или диоксана, реакция идет при  $[\text{HCl}] = 0.01$  моль/л [52]. Энергия активации 67 кДж/моль.

Присутствие Д2ЭГФК в растворе  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$  вызывает диспропорционирование Np(V) [53]. Скорость реакции передается уравнением (16). Влияние кислой (НА) и солевой формы (NaA) Д2ЭГФК



в растворе 40 об%  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 60 об%  $\text{C}_6\text{H}_6$ , содержащем 1 ммоль/л  $\text{Np(V)}$ , на  $2k'$  при  $25^\circ\text{C}$  показано ниже:

[HA], ммоль/л	29.6	29.3	29	28	25	30	50	20	15
[NaA], ммоль/л	0.36	0.72	1.4	1.8	5	10	10	10	10
$2k'$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	4.5	5	9.3	9.7	5.8	7	10	3.2	2.3

По мере увеличения [NaA] величина  $2k'$  возрастает, затем уменьшается. Рост [NaA] повышает закомплексованность  $\text{Np(V)}$ , но снижает  $[\text{H}^+]$ . К этому же приводит уменьшение [HA], что вызывает торможение реакции.

В смеси  $\text{C}_6\text{H}_6$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащей теноилтрифторацетон (ТТА, L),  $\text{Np(V)}$  необратимо диспропорционирует [54]. Продукты реакции  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(VI)}$  тормозят процесс. Это вызвано образованием комплексов  $\text{Np(V)}$  с  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(VI)}$  подобно комплексам  $\text{Np(V)}$  с  $\text{Th(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$  в водно-органических средах [55]. Скорость реакции пропорциональна  $[\text{TТА}]^2$ , т.е. в медленной стадии участвуют 2 частицы  $\text{NpO}_2\text{L}$ . Скорость растет с повышением доли  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

В бензольном растворе комплексов  $\text{Np(V)}$   $\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{ТОФО})_4$ ,  $\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{ТОФО})_3$ ,  $[\text{NpO}_2(\text{ТОФО})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  при добавлении бензольного раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  происходит диспропорционирование  $\text{Np(V)}$  [56].

В растворе 30% ТБФ/керосин при концентрации  $\text{HNO}_3$  ниже 0.2 моль/л и комнатной температуре  $\text{Np(V)}$  (<2 ммоль/л) устойчив [57]. Выше этих концентраций  $\text{Np(V)}$  переходит в  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Np(IV)}$ , причем последний образует комплекс с  $\text{Np(V)}$ . В диапазоне  $[\text{ТБФ}] = 3.23\text{--}1.10$  моль/л,  $[\text{HNO}_3] = 0.19\text{--}0.74$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.40\text{--}0.63$  моль/л,  $[\text{Np(IV)}] = 0\text{--}8$  ммоль/л и  $20.4\text{--}36.4^\circ\text{C}$  получено уравнение скорости

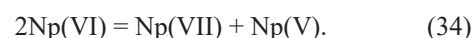
$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k_{\text{набл}}[\text{Np(V)}]^2[\text{HNO}_3]^{1.21}[\text{ТБФ}]^{-4.35}. \quad (33)$$

$k_{\text{набл}}$  зависит от концентрации  $\text{Np(IV)}$ , связанного в комплекс  $\text{Np(V)}\text{--}\text{Np(IV)}$ .

Большая зависимость скорости от  $1/[\text{ТБФ}]$ , вероятно, вызвана тем, что при изменении процентного содержания ТБФ (от 100 к 0) диэлектрическая постоянная уменьшается от 7.8 до 2.05.

Кинетика реакции репропорционирования  $\text{Np(V)}$  в растворе ТБФ изучена в работе [58]. Скорость реакции увеличивается при снижении  $[\text{HNO}_3]$  и росте  $[\text{H}_2\text{O}]$  и падает при добавлении  $\text{CCl}_4$  к ТБФ, т.е. уменьшении диэлектрической постоянной.

**Нептуний(VI).** При быстром разбавлении слабокислого раствора 5 ммоль/л  $\text{Np(VI)}$  раствором 17 моль/л  $\text{NaOH}$  появляется зеленое окрашивание, характерное для  $\text{Np(VII)}$  [59]. Равновесие (34) при  $20\text{--}23^\circ\text{C}$  устанавливается менее, чем за 1 мин.



По оценке, константа скорости 2-го порядка этой реакции  $2k' = 1 \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [60]. Константа равновесия увеличивается от  $1.6 \times 10^{-3}$  до 0.132 при переходе от 10.7 до 17.2 моль/л  $\text{NaOH}$ . При  $60^\circ\text{C}$  константа равновесия менялась от  $6.9 \times 10^{-3}$  в 9.9 моль/л  $\text{NaOH}$  до 0.433 в 17.2 моль/л  $\text{NaOH}$  [61].

Диспропорционирование  $\text{Np(VI)}$  в водных растворах  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$  и водно-метанольных растворах  $\text{KOH}$  мало зависит от природы щелочи, снижение  $[\text{H}_2\text{O}]$  сдвигает равновесие в сторону  $\text{Np(VII)}$ . В растворе, содержащем 60%  $\text{CH}_3\text{OH}$ , диспропорционирование заметно при  $[\text{KOH}] = 4$  моль/л [62].

Репропорционирование  $\text{Np(VI)}$  в растворах 0.03–2.0 моль/л  $\text{LiOH}$  происходит по реакции 2-го порядка с константой скорости  $k' = (2.3 \pm 0.9) \times 10^7$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [63].

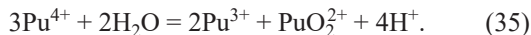
Рассмотрение опубликованных данных показывает, что  $\text{Np(V)}$  устойчив в широком диапазоне концентраций хлорной или азотной кислоты. Наличие в растворах неорганических и органических лигандов, включая комплексоны, способных образовывать прочные комплексы с  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(VI)}$ , приводит к диспропорционированию  $\text{Np(V)}$ . Снижение  $[\text{H}_2\text{O}]$  в водно-органических и органических системах также способствует диспропорционированию  $\text{Np(V)}$ . Что касается  $\text{Np(VI)}$ , то он диспропорционирует в крепких щелочных водных или водно-метанольных растворах

## ПЛУТОНИЙ

В растворах кислот плутоний существует в виде аква ионов  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ . В зависимости от условий между ионами устанавливается равно-

весие. Некоторые равновесия – это реакции диспропорционирования.

**Плутоний(IV).** В растворах кислот диспропорционирование Pu(IV) описывается реакцией



Экспериментально было найдено [64], что в растворах 0.2–1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$ ,  $I = 1.0$  моль/л,  $25^\circ\text{C}$  константа равновесия

$$K_1 = [\text{Pu(III)}]^2[\text{Pu(VI)}]/[\text{Pu(IV)}]^3 \quad (36)$$

уменьшается в зависимости от  $[\text{H}^+]^4$ ,  $K_1 = K/[\text{H}^+]^4$ .

Поэтому константа равновесия реакции (35) передается уравнением (37)

$$K = [\text{Pu(III)}]^2[\text{Pu(VI)}][\text{H}^+]^4/[\text{Pu(IV)}]^3, \quad (37)$$

$$K_{37} = (9.7 \pm 1.4) \times 10^{-3} \text{ (моль/л)}^4 \text{ [64].}$$

В растворах 0.2–1.0 моль/л  $\text{HCl}$  при  $I = 1.0$  и  $25^\circ\text{C}$   $K_{37} = (1.87 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ (моль/л)}^4$  [65].

В растворах 0.1–0.4 моль/л  $\text{HNO}_3$   $K_{37}$  зависит от  $[\text{H}^+]^{5.3}$  [66], в 0.1–0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  ( $I = 1.0$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $K_{37}$  пропорциональна  $[\text{H}^+]^{3.2 \pm 0.7}$  [67]. В растворах  $\text{HNO}_3$  при  $I = 0$  и 5, 15 и  $25^\circ\text{C}$   $K_{37}$  составляет 0.098, 3.46 и 58.8 соответственно [68].

Уравнение (35) не отражает участие Pu(V), поэтому были предложены уравнения с учетом роли Pu(V). Они рассмотрены в работе [11].

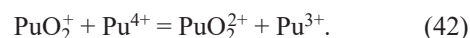
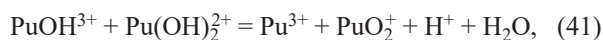
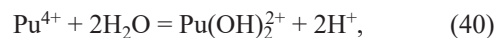
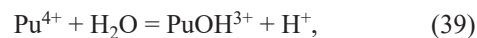
Скорость реакции (35) в растворах 0.1–1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  ( $I = 1.0$ ) описывается уравнением (38):

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = 3k[\text{Pu(IV)}]^2/[\text{H}^+]^3. \quad (38)$$

При  $25^\circ\text{C}$   $k = 3 \times 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [64]. В растворе  $\text{HCl}$  ( $I = 1.0$  и  $25^\circ\text{C}$ )  $k = 15.5 \times 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [65]. Энергия активации ( $6.4\text{--}45.16^\circ\text{C}$ ) составляет 163 кДж/моль [65].

В растворах 0.1–0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  ( $I = 1.0$ ) порядок по Pu(IV) равен 2 (найден нами по зависимости начальной скорости от  $[\text{Pu(IV)}]$ ), порядок по ионам  $\text{H}^+$  составляет  $-2.2 \pm 0.5$  [67]. Константа скорости  $k' = k[\text{H}^+]^n$  меняется от  $72.2 \times 10^{-4}$  до  $2.4 \times 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне 0.1–0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$  [67]. Энергия активации в растворе 0.3 моль/л  $\text{HNO}_3$  ( $I = 1.0$ ,  $25\text{--}90^\circ\text{C}$ ) составляет  $105 \pm 17$  кДж/моль [69], т.е. ниже, чем в растворе  $\text{HCl}$ . Это вызвано реакцией окисления Pu(IV) азотной кислотой при температурах близких к  $90^\circ\text{C}$ .

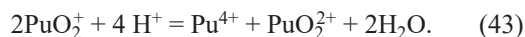
В работе [64] предложен механизм реакции (35):



Константа скорости  $k_{42} = 35 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [70], т.е.  $k_{42}/k_{35} = 10^6$ , так как нет перестройки структуры, меньше кулоновское отталкивание, вероятно, образуется катион-катионный комплекс  $\text{Pu(V)} \cdot \text{Pu(IV)}$  подобно комплексу  $\text{PuO}_2^+$  с  $\text{Th}^{4+}$  [71].

Полимерный Pu(IV) диспропорционирует в водных растворах в диапазоне pH 0.5–3 [72]. Возникающий Pu(III) связывается гидроксильными группами полимерного Pu(IV) и не показывает полос в спектре поглощения раствора. Pu(V) окисляется плутонием(IV) до Pu(VI), который находится в растворе в ионной форме. При  $[\text{Pu(IV)}] = 5.6$  ммоль/л скорость превращения Pu(IV) в Pu(VI) равна 0.1%/сут.

**Плутоний(V).** Диспропорционирование Pu(V) происходит по реакции



За реакцией (43) следует быстрая реакция (42). На первых стадиях процесса стехиометрия реакции диспропорционирования передается уравнением



Появление  $\text{Pu}^{3+}$  приводит к реакции (41), идущей справа налево. Для этой реакции в растворе 0.5 моль/л  $\text{HCl}$   $k' = 0.0575 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [73], т.е.  $k = k'/[\text{H}^+] = 0.115 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . К концу процесса  $[\text{PuO}_2^+]$  снижается, реакция (42) идет справа налево, стехиометрия описывается уравнением (43).

Кинетику реакции (44) изучали в растворе  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$  [74]. Pu(V) получали восстановлением Pu(VI) иодид-ионами. За реакцией наблюдали по изменению потенциала пары Pu(VI)/(V). Уравнение скорости процесса на начальной стадии имеет вид

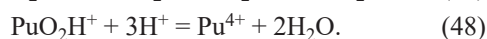
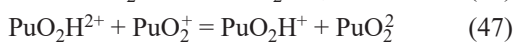
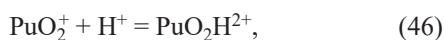
$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 3k'[\text{Pu(V)}]^2. \quad (45)$$

Найдены значения  $k'$  в диапазоне 0.2–1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  ( $I = 1$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) и рассчитаны величины  $k = k'/[\text{H}^+] = 3.6 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [74]. Энергия активации равна 82 кДж/моль (283.28–307.99 К).

Константа скорости реакции  $\text{PuO}_2^+ + \text{PuO}_2^+$  ниже, чем реакции  $\text{PuO}_2^+ + \text{Pu}^{3+}$  ( $0.115 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), так

как катион-катионный комплекс Pu(V)·Pu(V) менее прочный, чем комплекс Pu(V)·Pu(III).

Механизм реакции (44) выражается схемой [74]



Далее идет реакция (42), к концу процесса она же протекает справа налево.

В растворе D<sub>2</sub>O реакция (44) немного ускоряется [74]. Этот результат подтверждает перенос электрона в стадии (47).

Квантово-химические расчеты показали [27], что реакция (43) протекает через образование димера Pu(V) подобно U(V).

В азотнокислых растворах диспропорционирование Pu(V) носит такой же характер, что и в хлорнокислых растворах. Например, в растворе 0.1–0.3 моль/л HNO<sub>3</sub> + 0.2 моль/л NaNO<sub>3</sub> и комнатной температуре Pu(V) получали по реакции Pu(VI) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рН 3–4). Константа скорости *k'* меняется от 0.2 × 10<sup>-3</sup> до 0.95 × 10<sup>-3</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [66], *k* = *k'*/[H<sup>+</sup>] и составляет 2 × 10<sup>-3</sup>–3.2 × 10<sup>-3</sup> л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> соответственно.

Диспропорционирование Pu(V) изучено в растворах 1–2 моль/л HNO<sub>3</sub> + 5–50 ммоль/л H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [75]. Ионная сила *I* = 2 поддерживалась добавлением KNO<sub>3</sub>. В этих растворах Pu(IV) связывается в оксалатный комплекс, равновесие (42) сдвинуто влево, Pu(V) существует в виде PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>·ақ. При завершении процесса Pu(V) переходит в Pu(IV) и Pu(VI). За реакцией следили по накоплению Pu(IV). Скорость описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k'[\text{Pu(V)}]^2. \quad (49)$$

В растворе 1 моль/л HNO<sub>3</sub> + 1 моль/л KNO<sub>3</sub> + 5–50 ммоль/л H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (25°C) 2*k'* = 4.72 × 10<sup>-3</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, или *k* = *k'*/[H<sup>+</sup>] = 2.36 × 10<sup>-3</sup> л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, что ниже, чем в растворе HClO<sub>4</sub>. Это связано, вероятно, с изменением среднего коэффициента активности H<sup>+</sup> и PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

В средах, содержащих анионы-комплексобразователи, например, в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, при электрохимическом восстановлении Pu(VI) до Pu(V) протекает только реакция (43) [76, 77] со скоростью, передаваемой уравнением (49). В растворе 0.35 моль/л HClO<sub>4</sub> при комнатной температуре рост

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] от 1 до 5 моль/л увеличивает 2*k'* от 0.77 до 217 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Добавление H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> повышает 2*k'*. Значительное ускорение реакции (43) вызвано образованием комплексов PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> с ионами HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

В растворах ненасыщенного фосфорвольфрамата K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>, L, плутоний(V) диспропорционирует [78] со скоростью, описываемой уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k'[\text{Pu(V)}]. \quad (50)$$

Скорость мало меняется в диапазоне рН 0.7–4. В растворе 0.5 ммоль/л Pu(V) + 2 ммоль/л L (оценено по рис. 5 работы [78]) 2*k'* = 1.7 × 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>. Для раствора 0.5 ммоль/л Pu(V) и 1.2–9.5 ммоль/л L (найденно по рис. 4 работы [78]) 2*k'* = 2*k*[L]<sup>0.84</sup>. Энергия активации 78 и 64 кДж/моль при рН 2 и 4 соответственно. Механизм реакции требует дальнейшего изучения.

Pu(V) диспропорционирует в растворах (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [79]. Pu(V) готовили по реакции Pu(VI) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рН 4). Выше отмечено, что из-за связывания Pu(IV) в оксалатный комплекс равновесие (42) сдвинуто влево. Образовавшийся Pu(VI) способен восстанавливаться ионами C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> до Pu(V). Однако при 20–30°C эта реакция медленная. Скорость реакции (43) описывается уравнением (49). В растворе 0.123 моль/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 25°C значение 2*k'* увеличивается от 0.5 до 4.58 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> с ростом рН от 0.81 до 1.84, дальнейшее повышение рН до 4.15 снижает 2*k'* до 0.14 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [79]. Порядок по [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>] при рН > 3.4 равен 0, в более кислых средах увеличивается, при рН 1.5 приближается к 2. Энергия активации в растворе 0.123–0.246 моль/л C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> с рН 3.1–3.7 (14.4–34.8°C) равна 57 кДж/моль. Предполагается [79], что реагируют PuO<sub>2</sub>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PuO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, PuO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>.

Диспропорционирование Pu(V) в растворах HClO<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> с рН 2–5.5 изучено в работе [80]. Полученные результаты согласуются с данными работы [75], энергия активации 42 Дж/моль.

В растворе 0.01 моль/л Li<sub>2</sub>DPA (рН 4.3) плутоний(V) образует комплексы PuO<sub>2</sub>DPA<sup>-</sup> и PuO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub><sup>3-</sup> и медленно диспропорционирует на Pu(IV) и Pu(VI) [44]. Скорость реакции описывается уравнением 2-го порядка (49). При 45°C (*I* = 1.0) константа скорости 2*k'* меняется от 5.06 до 0.043 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> с ростом р[H<sup>+</sup>] от 2.20 до 4.2. В координатах р[H<sup>+</sup>]



$\lg(2k')$  значения  $2k'$  лежат на прямой с наклоном  $-1$ , т.е. скорость реакции следует 1-му порядку по  $[H^+]$ . Энергия активации  $72.3$  кДж/моль ( $18-45^\circ\text{C}$ ).

В растворах  $1-17$  моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HAc}$ ,  $\text{Pu(V)}$  диспропорционирует с образованием  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  [81]. В растворах  $1-4$  моль/л  $\text{HAc}$  реакция до конца не доходит, в растворах  $6-17$  моль/л  $\text{HAc}$  она протекает полностью. Скорость реакции описывается уравнением (49). На уменьшение  $[\text{Pu(V)}]$  в растворе  $6$  моль/л  $\text{HAc}$   $\text{Pu(VI)}$  не оказывает влияния и замедляет его в  $15$  моль/л  $\text{HAc}$ , что связано с образованием катион-катионного комплекса  $\text{Pu(V)} \cdot \text{Pu(VI)}$ , подобно комплексу  $\text{PuO}_2^+$  с  $\text{UO}_2^{2+}$  [71]. Однако  $\text{Pu(IV)}$  ускоряет реакцию в растворах  $\text{HAc}$  любой концентрации благодаря реакции  $\text{Pu(V)} + \text{Pu(IV)}$ . С переходом от  $1$  к  $16$  моль/л  $\text{HAc}$  при  $20^\circ\text{C}$   $2k'$  растет от  $9.2 \times 10^{-7}$  до  $0.29$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Энергия активации  $46 \pm 2$  кДж/моль ( $20-45^\circ\text{C}$ ). В реакции участвуют комплексы  $\text{Pu(V)}$  с  $\text{Ac}^-$  и  $\text{HAc}$ . Ускорение в растворах  $\text{HAc}$  связано с уменьшением  $[\text{H}_2\text{O}]$  и низкой диэлектрической постоянной  $\text{HAc}$ .

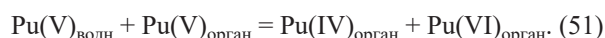
Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  в растворах  $\text{HAc} + \text{LiAc}$  [82],  $\text{HCOOH}$  [83],  $\text{HCOOH} + \text{Li(Na)HCO}_2$  [84] носит подобный характер.

В метанольном растворе  $\text{HCl}$  плутоний(V) диспропорционирует с образованием  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$  [85]. За реакцией следили по накоплению  $\text{Pu(VI)}$ . Скорость описывается уравнением (49). При комнатной температуре в растворе  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащем  $0.01$  об%  $\text{H}_2\text{O}$  и  $0.24$  ммоль/л  $\text{Pu(V)}$ ,  $k'$  увеличивается от  $3$  до  $60.7$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  с ростом  $[\text{HCl}]$  в пределах  $0.070-0.173$  моль/л и падает от  $24.8$  до  $3.5$  л·моль $^{-2}$ ·с $^{-2}$  проверить размерность с повышением  $[\text{H}_2\text{O}]$  от  $0.01$  до  $2.0$  об% в растворе  $0.118$  моль/л  $\text{HCl}$ . Энергия активации  $88$  кДж/моль ( $25-40^\circ\text{C}$ ). Добавки ацетонитрила или бензола ускоряют реакцию.

Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  в присутствии Д2ЭГФК, нанесенной на гидрофобизированный силикагель, изучено в работе [86]. Отношение фаз жидкая : твердая =  $1 : 1$ . Концентрацию  $\text{Pu}$  в растворе определяли радиометрически. Было показано, что в системе протекает реакция (43). Д2ЭГФК быстро экстрагирует образующиеся  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ , в растворе остается только  $\text{Pu(V)}$ . Скорость реакции в растворе  $0.55-1.65$  моль/л  $\text{HNO}_3$  описывается уравнением (49),  $2k' = 2k[H^+]$  изменяется от  $0.14$  до  $0.43$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Отсюда  $k = 0.128$  л $^2$ ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$ ,

что в десятки раз превышает  $k$  в гомогенных растворах.

Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  в присутствии ТИАФО и других экстрагентов, нанесенных на гидрофобизированный силикагель, изучено в работах [87, 88]. Предполагается, что устанавливается равновесие между  $\text{Pu(V)}_{\text{водн}}$  и  $\text{Pu(V)}_{\text{орган}}$ . Далее идет реакция



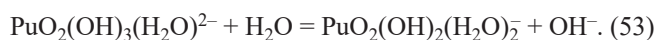
В растворах  $\text{NaOH}$  плутоний(V) диспропорционирует [89], стехиометрия реакции передается уравнением



Начальная скорость описывается уравнением (49). Значения  $2k'$  зависят от  $[\text{NaOH}]$ :

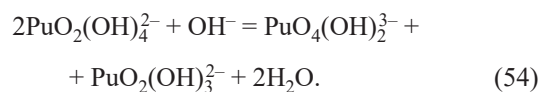
$[\text{NaOH}]$ , моль/л	7.6	5.2	4.3	3.3	1.64	0.96	0.51
$[\text{Pu(V)}]$ , ммоль/л	4.3	4.0	4.4	0.53	0.28	0.28	0.28
$2k' \times 10^2$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	0.013	0.18	0.76	2.42	21.4	117	555

Порядок скорости реакции по ионам  $\text{OH}^-$  около  $-2.8$ . Коэффициент активности растворов  $\text{NaOH}$  увеличивается от  $0.688$  до  $2.15$  с ростом  $[\text{NaOH}]$  от  $0.5$  до  $8$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ . В зависимости от активности раствора  $\text{NaOH}$  порядок реакции по ионам  $\text{OH}^-$  равен  $-2.4$ . С учетом изменения коэффициентов активности ионов плутония порядок по ионам  $\text{OH}^-$  приближается к  $-2$ . В растворе перед образованием активированного комплекса устанавливается равновесие



Активированный комплекс возникает от взаимодействия ионов  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . Энергия активации в растворе  $3.3$  моль/л  $\text{NaOH}$  равна  $88$  кДж/моль ( $10-30^\circ\text{C}$ ).

**Плутоний(VI).** Плутоний(VI) способен диспропорционировать в концентрированных растворах  $\text{NaOH}$ :



Реакция протекает быстро, за время перемешивания реагентов. Предварительные результаты получены в работе [90]. Протекание реакции ре-

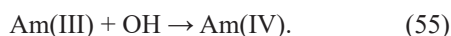
пропорционирования наблюдается в широком диапазоне концентраций щелочи. Скорость реакции быстрая.

В целом рассмотрение опубликованных данных об устойчивости ионов плутония показывает, что Pu(IV) теряет устойчивость при  $[H^+] < 1$  моль/л и способен диспропорционировать. Образующийся Pu(V) ускоряет процесс. Pu(V) относительно устойчив при pH выше 2. В растворах кислот он диспропорционирует, причем образующийся Pu(IV) ускоряет превращение Pu(V). Неорганические и органические лиганды в водных и водно-органических растворах ускоряют диспропорционирование Pu(V). Pu(V) и Pu(VI) диспропорционируют в щелочных средах, Pu(V) – в растворах ниже 7 моль/л NaOH, Pu(VI) – в крепких щелочных растворах.

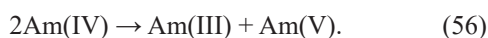
### АМЕРИЦИЙ

В растворах кислот америций существует в виде аква-ионов  $Am^{2+}$ ,  $Am^{3+}$ ,  $Am^{4+}$ ,  $AmO_2^+$ ,  $AmO_2^{2+}$ . Am(II) окисляется водой. Am(III) и Am(VI) устойчивы, Am(IV) и Am(V) в определенных условиях диспропорционируют.

**Америций(IV).** Получение и поведение Am(IV) в хлорнокислых водных растворах изучено методом импульсного радиолиза [91, 92]. В растворе  $Am(ClO_4)_3$ , насыщенном  $N_2O$ , после прохождения импульса электронов образуется Am(IV) по реакции



Am(IV) трансформируется в другие формы в результате диспропорционирования:



Скорость уменьшения  $[Am(IV)]$  описывается уравнением

$$-d[Am(IV)]/dt = 2k_{56}[Am(IV)]^2. \quad (57)$$

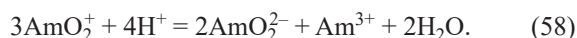
В растворах с pH 2.0–4.3  $2k_{56} = (6 \pm 2) \times 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [91], в растворе с pH 5.2  $2k_{56} = (10 \pm 1) \times 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [92]. В растворах с pH 2.0–5.2 Am(IV) существует в форме  $AmOH^{3+}$ . Диффузионная константа скорости для реакции (56) с участием этого иона, рассчитанная по уравнению Дебая,  $k_{диф} = 9.7 \times 10^6$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [60]. Диффузи-

онный предел достигается благодаря высокому потенциалу пары Am(IV)/(III).

Растворы  $H_3PO_4$  стабилизируют Am(IV). В растворе 3–8 моль/л  $H_3PO_4$  Am(IV) большей частью диспропорционирует [93].

В бикарбонатно-карбонатных Am(IV) восстанавливается водой (реакция 1-го порядка) и диспропорционирует (реакция 2-го порядка) [94, 95]. Константа скорости диспропорционирования Am(IV) увеличивается на 2 порядка с ростом pH на 1 (диапазон pH 10–12) в растворах 1.5 моль/л  $NaHCO_3 + Na_2CO_3$  или  $KHCO_3 + K_2CO_3$  [96], т.е. скорость реакции пропорциональна  $[OH^-]^2$ . Гидролиз  $Am^{IV}(CO_3)_n^{4-2n}$  – первая стадия процесса. Гидролизованые ионы образуют активированный комплекс.

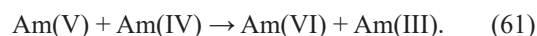
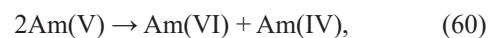
**Америций(V).** Диспропорционирование Am(V) в кислых растворах изучено в ряде работ с использованием  $^{241}Am$ , что заставляло учитывать  $\alpha$ -радиолиз [1]. Исследование с изотопом  $^{243}Am$  (период полураспада 7380 лет), позволило не учитывать радиолитические эффекты [97]. Стехиометрия диспропорционирования Am(V) в растворе 6 моль/л  $HClO_4$  определяется уравнением



Скорость реакции передается уравнением

$$-d[Am(V)]/dt = 3k'[Am(V)]^2. \quad (59)$$

В растворе 6 моль/л  $HClO_4$  при 25°C  $3k' = 2 \times 10^{-2}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Переход от 3 к 8 моль/л  $HClO_4$  увеличивает  $3k'$  в 450 раз. Автор [97] считает, что за реакцией (60) идет реакция (61):



Однако в растворе  $HClO_4$  реакция (61) не наблюдалась [91]. Am(IV) участвует в реакции (56). В растворах 0.90–1.9 моль/л  $HClO_4$  ( $I = 2.0$ ) при 75.7°C уравнение скорости превращения Am(V) имеет вид

$$-d[Am(V)]/dt = (k_2[H^+]^2 + k_3[H^+]^3)[Am(V)]^2, \quad (62)$$

где  $k_2 = 7 \times 10^{-4}$  л<sup>3</sup>·моль<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> и  $k_3 = 4.6 \times 10^{-4}$  л<sup>4</sup>·моль<sup>-4</sup>·с<sup>-1</sup>. При 75.7°C скорость диспропорционирования в 2 моль/л  $HNO_3$ ,  $HCl$  и  $H_2SO_4$  соответственно в 4.0, 4.6 и 24 раза выше, чем в 1 моль/л  $HClO_4$ . Энергия активации  $59.4 \pm 2.1$  кДж/моль (69.6–85.4°C).

В растворах 2–5 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  стехиометрия превращения  $\text{Am(V)}$  описывается уравнением (58), скорость диспропорционирования 1.1–5.8 ммоль/л  $\text{Am(V)}$  – уравнением (63) [98]:

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k[\text{Am(V)}]^n[\text{H}_3\text{PO}_4]^2, \quad (63)$$

где  $n = 1$  при  $25^\circ\text{C}$  и приближается к 2 с ростом температуры до  $55\text{--}65^\circ\text{C}$ . Кажущийся порядок при  $25^\circ\text{C}$   $n = 0.697 + 0.148[\text{H}_3\text{PO}_4]$ . Стадии процесса – реакции (60) и (61). В растворе 5.5 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $24\text{--}25^\circ\text{C}$ )  $\text{Am(IV)}$  быстро окисляет  $\text{Am(V)}$  [99].

В растворах, содержащих  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , америций(V) превращается в другие степени окисления со скоростью

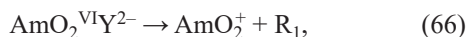
$$-d[\text{Am(V)}]/dt = 2k'[\text{Am(V)}] \quad (64)$$

в интервале pH 0.5–6 [100] и в растворах 1–7 моль/л  $\text{HNO}_3$  [101]. При концентрациях  $\text{Am(V)}$  и  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , L, равных 1 и 6 ммоль/л соответственно, и  $25^\circ\text{C}$  зависимость  $2k'$  от pH носит экстремальный характер с максимумом при pH 3,  $2k' = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  [100]. В растворе с pH 3, содержащем 1.5 ммоль/л  $\text{Am(V)}$ ,  $2k'$  не зависит от [L] в диапазоне 3–18 ммоль/л, т.е. весь  $\text{Am(V)}$  связан в комплекс  $\text{AmO}_2\text{L}$ , константа образования  $K = 10^3$ . В этих условиях энергия активации  $88 \pm 4$  кДж/моль. Из-за реакции  $\text{Am(IV)} + \text{Am(V)}$  накапливается  $\text{Am(III)}$ .

В водно-ацетонитрильных растворах  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  поведение  $\text{Am(V)}$  описывается выражением (65) [102]

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k_1[\text{Am(V)}] + k_2[\text{Am(V)}]^2. \quad (65)$$

В растворе 25 ммоль/л  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (pH 5,  $25^\circ\text{C}$ )  $\text{Am(V)}$  с концентрацией 0.5 ммоль/л переходит в  $\text{Am(III)}$  по реакции нулевого порядка. Рост  $[\text{Am(V)}]$  от 0.5 до 3 ммоль/л ускоряет реакцию в 24 раза, т.е. порядок по  $\text{Am(V)}$  близок к 2 [103].  $\text{Am(V)}$  образует комплекс  $\text{AmO}_2\text{HY}^{2-}$ . Первая стадия – диспропорционирование  $\text{Am(V)}$ , т.е. реакция (60). Образующиеся  $\text{Am(VI)}$  и  $\text{Am(IV)}$  связаны в комплексы  $\text{AmO}_2\text{Y}^{2-}$  и  $\text{AmY}$  и восстанавливаются:



Возникает цепной процесс. Из-за гибели радикалов в побочных реакциях устанавливается ста-

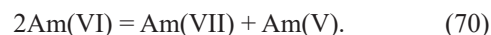
ционарная концентрация  $\text{Am(IV)}$ , ход процесса не зависит от  $[\text{Am(V)}]$ .

В растворе пиридин-2.6-дикарбоновой кислоты и ее литиевой соли  $\text{Am(V)}$  диспропорционирует [44]. Стехиометрия описывается уравнением (58).

$\text{Am(V)}$  диспропорционирует в среде 15.1–16.8 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [104]. В конце реакции накапливаются  $\text{Am(VI)}$  и  $\text{Am(III)}$  в отношении 1.5 : 1. Реакция протекает по закону скорости 2-го порядка относительно  $[\text{Am(V)}]$ , порядок по  $[\text{H}_2\text{O}]$  равен –2. Энергия активации составляет 79 кДж/моль. Процесс включает реакции (60), (56) и (61), что приводит к соотношению  $[\text{Am(VI)}] : [\text{Am(III)}] = 2$ . Снижение отношения до 1.5 свидетельствует о реакции  $\text{Am(IV)}$  с  $\text{H}_2\text{O}$ .

Поведение  $\text{Am(V)}$  в растворах Д2ЭГФК зависит от разбавителя [105]. В  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , толуоле  $\text{Am(V)}$  диспропорционирует с образованием  $\text{Am(IV)}$  и (VI). В додекане и изобутаноле продуктами являются  $\text{Am(III)}$  и (VI). Скорость реакции снижается с ростом степени нейтрализации Д2ЭГФК. Повышается доля комплекса  $\text{Am(V)}$ , но падает  $[\text{H}^+]$ .

**Америций(VI).** В охлажденных растворах 10–17 моль/л  $\text{NaOH}$  протекает реакция



Степень диспропорционирования увеличивается с ростом  $[\text{NaOH}]$  [106].

Таким образом, рассмотрение поведения америция(IV) в разных средах показывает, что это окислительное состояние неустойчиво в кислых и бикарбонатных растворах и диспропорционирует. Устойчивым  $\text{Am(IV)}$  становится в присутствии ненасыщенного гетерополианиана, а также в карбонатных и щелочных средах.  $\text{Am(V)}$  устойчив в разбавленных растворах кислот, в карбонатных и щелочных средах. Он теряет устойчивость и диспропорционирует в концентрированных растворах кислот, в присутствии ненасыщенных гетерополианионов или комплексонов и экстрагентов.  $\text{Am(VI)}$  неустойчив и диспропорционирует только в охлажденных крепких растворах  $\text{NaOH}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ опубликованных данных о реакциях дис- и репропорционирования с участием

ионов актиноидов в степени окисления (III–VII) в водных и отчасти органических растворах. Устойчивость Pu(IV) к диспропорционированию понижается в растворах с  $[H^+] < 1$  моль/л, Am(IV) неустойчив и в кислых и бикарбонатных средах. U(V) и Pu(V) относительно устойчивы в слабокислых, а Np(V) и Am(V) устойчивы в умеренно кислых растворах. Шестивалентные Np, Pu, Am диспропорционируют в крепких растворах щелочей.

Рассмотрены равновесия, кинетика и механизмы реакций в растворах минеральных и органических кислот, в присутствии разного рода лигандов, в том числе ненасыщенных фосфорвольфраматов, в растворах карбонатов и щелочей, в ацетонитриле, метаноле, бензоле, диоксане, содержащих HCl, HNO<sub>3</sub>, Д2ЭГФ и другие экстрагенты, а также в системах водный раствор–экстрагент, нанесенный на гидрофобизированный силикагель.

Установлено, что скорость диспропорционирования Pu(IV) в растворе HClO<sub>4</sub> зависит от  $1/[H^+]^3$ , но скорость диспропорционирования Am(IV) мало меняется в диапазоне pH 2–5. Дело в том, что разность стандартных потенциалов  $\Delta E^0$  возникающих и вступающих в реакции пар в случае Pu(IV) составляет –0.029 В, в случае Am(IV) – 1.80 В. Увеличение pH на 1 меняет  $\Delta E$  на 0.236 В. Это изменение чувствительно для Pu(IV) и почти незаметно для Am(IV).

Скорости диспропорционирования An(V) зависят от  $[H^+]^n$ ,  $n = 1$  в случае U и Pu и растут в случае Np и Am, что связано с  $\Delta E^0$  реакции. Эта величина достаточна для протекания реакции U(V) и Pu(V) в разбавленных кислотах, для Np(V) и Am(V) нужно другое значение  $\Delta E$ , оно достигается в более концентрированных растворах кислот, поэтому в реакции участвует больше ионов H<sup>+</sup>.

В растворах ненасыщенных гетерополианионов, L, An(V) диспропорционируют по закону скорости 1-го порядка. Комплекс An(V)L термически возбуждается и становится активированным комплексом, который медленно превращается в весьма реакционно-способную частицу, быстро взаимодействующую с An(V).

Во многих случаях реакции сопровождаются образованием катион-катионных комплексов An(V)–An(IV), An(V)–An(VI), An(V)–Me(III).

Среди нерешенных вопросов следует отметить исследования реакций дис- и репропорционирования в растворах фторидов, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ненасыщенных гетерополианионов, краун-эфиров, природных соединений, экстрагентов. Не выяснены механизмы переноса заряда в обсуждаемых реакциях, механизмы превращений в растворах гетерополиосоединений.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колтунов В.С. Кинетика реакций актиноидов. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
2. Вайгель Ф. Уран // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л.Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 186–460.
3. Wester D.W., Sullivan J.C. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 9. P. 2838.
4. Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244, № 5. С. 1187.
5. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 121.
6. Фейхи Д. Нептуний // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л.Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 461–518.
7. Симакин Г.А., Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Капишников И.И., Бакланова П.Ф., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 859.
8. Шилов В.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 5. С. 697.
9. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 1. С. 22.
10. Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 1. С. 72.
11. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. Chapter 7: Plutonium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. P. 813–1264.
12. Bourges J. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1972. Vol. 12, N 2–3. P. 111.
13. Перетрухин В.Ф., Алексеева Д.П. // Радиохимия. 1974. Т. 16. С. 843.
14. Шилов В.П. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 688.



15. *Runde W.H., Schulz W.W. Americium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. P. 1265–1305.*
16. *Yanir E., Givon M., Marcus Y. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970. Vol. 6, N 4. P. 415.*
17. *Михайлов В.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 240.*
18. *Berger P., Blank P., Bourges J. // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 43, N 4. P. 217.*
19. *Николаевский В.Б., Шилов В.П., Крот Н.Н., Перетрухин В.Ф. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 426.*
20. *Перетрухин В.Ф., Николаевский В.Б., Шилов В.П. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 833.*
21. *Nelson F., Kraus K.A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, N 5. P. 2157.*
22. *Bell J.T., Friedman H.A., Billings M.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, N 11. P. 2563.*
23. *Kern D.M.H., Orleman E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 6. P. 2102.*
24. *Orleman E.F., Kern D.M.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 12. P. 3058.*
25. *Newton T.W., Baker F.B. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 8. P. 1166.*
26. *Ekstrom A. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13, N 9. P. 2237.*
27. *Steele H., Taylor R. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311.*
28. *Bressat R., Claudel B., Fève M., Giorgio G. // C.R. Acad. Sci. 1968. Vol. C267, N 12. P. 707.*
29. *Стабровский А.И. // ЖНХ. 1971. Т. 16, № 6. С. 1667.*
30. *Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 318.*
31. *Vicović M., Čukmat D., Pravič V. // Electroanal. Interfacial Electrochem. 1974. Vol. 54, N 1. P. 209.*
32. *Sjoblom R., Hindman J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, N 4. P. 1744.*
33. *Рыков А.Г., Фролов А.А., Яковлев Г.Н. // Химия трансураниевых и осколочных элементов. Л.: Наука, 1967. С. 129.*
34. *Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 4. С. 860.*
35. *Фролов А.А., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 598.*
36. *Sullivan J.C. // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 3. P. 315.*
37. *Sullivan J.C., Cohan D., Hindman J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 15. P. 4029.*
38. *Шилов В.П. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 709.*
39. *Шилов В.П. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 727.*
40. *Ерин Е.А., Копытов В.А., Рыков А.Г., Васильев В.Я. // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 1. С. 98.*
41. *Ерин Е.А., Баранов А.А., Чистяков В.М., Тимофеев Г.А. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 115.*
42. *Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 3. С. 221.*
43. *Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Смирнова Т.В., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 6. С. 449.*
44. *Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 348.*
45. *Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 420.*
46. *Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 502.*
47. *Юсов А.Б., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Музи Ф., Шилов В.П., Гоголев А.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 7.*
48. *Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6, С. 503.*
49. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Бессонов А.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 363.*
50. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 13.*
51. *Асланишвили Н.А., Мефодьева М.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 817.*
52. *Асланишвили Н.А., Мефодьева М.П., Бухтиярова Т.Н., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 4. С. 570.*
53. *Асланишвили Н.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 4. С. 544.*
54. *Ананьев А.В., Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Бухтиярова Т.Н., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 4. С. 52.*
55. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87.*
56. *Водоватов В.А., Маширов Л.Г. // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 6. С. 550.*
57. *Sarsfield M.J., Taylor R.J., Maher C.J. // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95, N 12. P. 677–682.*
58. *Фролова Л.М., Тимофеев Г.А., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 1. С. 128.*
59. *Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 3. С. 471–477.*
60. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 483–492.*
61. *Ермаков В.С., Бухтиярова Т.Н., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 250–252.*
62. *Тананаев И.Г. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 1. С. 20–22.*
63. *Пицаев А.К., Шилов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9, С. 2136–2139.*
64. *Rabideau S.W. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 4. P. 798–801.*
65. *Rabideau S.W., Cowan H.D. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, N 23. P. 6145–6148.*
66. *Артюхин П.И., Медведевский В.И., Гельман А.Д. // ЖНХ. 1959. Т. 4, № 6. С. 1324–1331.*

67. *Егоров Г.Ф., Медведевский В.А., Тхоржницкий Г.П.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 3. С. 369.
68. *Toth L.M., Bell J.T., Friedman H.A.* // Radiochim. Acta. 1990. Vol. 49, N 4. P. 193–199.
69. *Тхоржницкий Г.П., Медведевский В.И., Егоров Г.Ф.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 3. С. 376.
70. *Rabideau S.W., Kline R.J.* // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62, N 5. P. 617.
71. *Stoyer N.J., Hoffman D.C., Silva R.J.* // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, N 5. P. 279.
72. *Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Винокуров С.Е., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 4. С. 323–326.
73. *Connick R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 5. P. 1528–1533.
74. *Rabideau S.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 24. P. 6350–6353.
75. *Никитенко С.И.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 4. С. 448–452.
76. *Мусеев И.В., Куперман А.Я., Бородин Н.Н.* // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 419–425.
77. *Мусеев И.В., Куперман А.Я., Бородин Н.Н., Галкина В.Н., Винокуров В.А.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 1. С. 77–88.
78. *Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М., Астафурова Л.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 15–19.
79. *Ермолаев Н.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 2. С. 171–178.
80. *Ghosh-Mazumdar A.S., Khandelwal S.C., Natarajan P.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 12. P. 3295–3304.
81. *Гоголев А.В., Бессонов А.А., Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 115–120.
82. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Болтоева М.Ю., Ананьев А.В.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 5. С. 402–406.
83. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Бессонов А.А., Ананьев А.В., Болтоева М.Ю.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 32–35.
84. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Ананьев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 206–213.
85. *Асланишвили Н.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 656–660.
86. *Никитенко С.И., Крот Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309, № 4. С. 888–891.
87. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Булыгина С.Н.* // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 61–67.
88. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Анисимова М.В.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 6. С. 39–44.
89. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 4. С. 330–332.
90. *Никонов М.В., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 21–25.
91. *Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, № 2. С. 387–390.
92. *Gordon S., Mulac W.A., Schmidt K.H., Sjoblom R.K., Sullivan J.C.* // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 2. P. 294–296.
93. *Лебедев И.А., Милукова М.С., Френкель В.Я., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 652–658.
94. *Френкель В.Я., Лебедев И.А., Хижняк П.Л., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 405–407.
95. *Френкель В.Я., Хижняк П.Л., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 576–581.
96. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 5. С. 61–67.
97. *Coleman J.S.* // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 53–57.
98. *Френкель В.Я., Лебедев И.А., Тихонов М.Ф., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 6. С. 844–848.
99. *Френкель В.Я., Лебедев И.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 6. С. 836–839.
100. *Ерин Е.А., Копытов В.В., Васильев В.Я., Рыков А.Г.* // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 1. С. 51.
101. *Ерин Е.А., Баранов А.А., Волков А.Ю., Чистяков В.М.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 323.
102. *Тимофеев Г.А., Ерин Е.А., Чистяков В.М.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 5. С. 442–444.
103. *Федосеев А.М., Шилов В.П., Николаевский В.Б.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 302.
104. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 125.
105. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. С. 2137.
106. *Николаевский В.Б., Шилов В.П., Крот Н.Н., Перетрухин В.Ф.* // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 431–432.