

ВЛИЯНИЕ КАТИОН-КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОКИСЛЕНИЕ УРАНА(IV) КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *shilovV@ipsi.rssi.ru, **A.Fedosseev@gmail.com*

Поступила в редакцию 01.08.2022, после доработки 17.10.2022, принята к публикации 24.10.2022

Проанализированы опубликованные данные о кинетике окисления U(IV) кислородом в растворах HClO₄ и H₂SO₄, в средах, близких к нейтральным, и в бикарбонатных растворах. В кислых растворах при [U(IV)] = 0.005–0.02 моль/л скорость реакции $-d[U(IV)]/dt = k[U(IV)][O_2][H^+]^n$, n изменяется от –1 до –2 с ростом ионной силы от 0.5 до 4. В реакцию с O₂ вступают ионы UOH³⁺ и U(OH)₂²⁺, что приводит к появлению UO₂⁺ и HO₂. UO₂⁺ диспропорционирует и вместе с HO₂ участвует в цепной реакции. Повышение [H⁺] и [SO₄²⁻] снижает долю UOH³⁺ и U(OH)₂²⁺, ускоряет диспропорционирование U(V) и замедляет окисление. Ионы UO₂²⁺, U(OH)₂²⁺ и USO₄²⁺ связывают UO₂⁺ в комплексы, что тормозит окисление U(IV). При [U(IV)] > 0.02 моль/л реакция замедляется. В растворах с pH > 1.5 реакцию U(OH)₂²⁺ с O₂ ускоряют ионы U(VI), они образуют комплекс с U(IV). Комплекс превращается в U(V), который реагирует с O₂ быстрее, чем U(IV). В бикарбонатных растворах кинетика реакции окисления зависит от [U(IV)]. Добавление U(VI) ускоряет процесс.

Ключевые слова: уран(IV), хлорная и серная кислота, кислород, кинетика, катион-катионные комплексы.

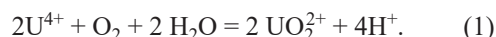
DOI: 10.31857/S0033831123010033, **EDN:** OGGDXG

ВВЕДЕНИЕ

Растворы урана (IV) используют в экстракционной технологии при переработке отработавшего ядерного топлива АЭС, при анализе руд, минералов, объектов окружающей среды. Уран(IV) неустойчив в аэрированных растворах. Кинетика окисления урана(IV) кислородом изучена в ряде работ весьма подробно. Основное внимание уделялось роли гидролиза U(IV) в процессе его окисления. В настоящем сообщении кроме гидролиза рассмотрены условия образования катион-катионных комплексов между ионами урана в разных степенях окисления, в частности влияние концентрации U(IV). Возникновение комплексов различным образом отражается на устойчивости U(IV).

Кинетика реакций окисления U(IV) кислородом в растворах HClO₄. Реакция U(IV) + O₂ ([U(IV)] = 0.005–0.15 моль/л) в растворе 0.05–

0.5 моль/л HClO₄ и переменной ионной силе при 30°C исследована в работе [1]. Стехиометрия реакции описывается уравнением



В растворе с концентрацией HClO₄ < 0.2 моль/л при постоянном давлении O₂ скорость реакции передается уравнением первого порядка по [U(IV)] в диапазоне 0.005–0.016 моль/л U(IV):

$$-d[U(IV)]/dt = k'[U(IV)]. \quad (2)$$

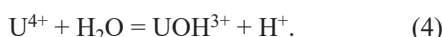
В растворе 0.5 моль/л HClO₄, содержащем 0.05–0.15 моль/л U(IV), наблюдается отклонение от первого порядка (замедление) после протекания реакции более, чем на 50%. В растворах 0.08–0.5 моль/л HClO₄ величина k' обратно пропорциональна концентрации кислоты. Зависимость k' при пропускании кислорода и воздуха через раствор 0.08 и 0.5 моль/л HClO₄ прямо пропорциональна

парциальному давлению O_2 . Поэтому в растворах 0.08–0.5 моль/л $HClO_4$ скорость реакции описывается уравнением

$$-d[U(IV)]/dt = k[U(IV)][O_2][H^+]^n, \quad (3)$$

где $n = -1$.

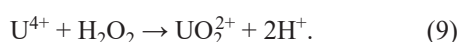
В области $[HClO_4] < 0.08$ моль/л уравнение (3) не соблюдается. При 30°C в растворе 0.5 и 0.08 моль/л $HClO_4$ $k = 0.011$ и около 0.019 с^{-1} соответственно (по рис. 6 работы [1]). На первый взгляд зависимость скорости от $[H^+]^{-1}$ свидетельствует о том, что в реакцию с кислородом вступает ион UOH^{3+}



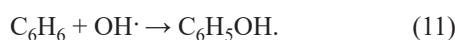
С ростом $[H^+]$ его доля падает. Рассмотрим, каким образом эта доля зависит от $[H^+]$. Константа гидролиза U^{4+} , т.е. константа равновесия реакции (4), K , при 25°C и ионной силе 0.19 равна 0.05, по другим данным при 24.7°C и ионной силе 0.19 найдено, что $K = 0.075$ [2, с. 353]. Если использовать $K = 0.05$ или 0.075, то в растворе 0.08 моль/л $HClO_4$ доля UOH^{3+} составляет 38.5 или 48.4%, в растворе 0.5 моль/л $HClO_4$ – 9.1 или 13%. Увеличение $[H^+]$ в 6.25 раз уменьшает долю UOH^{3+} в 4.27 или 3.72 раза, т.е. нет обратно пропорциональной зависимости доли UOH^{3+} от $[H^+]$. Экспериментально найденная зависимость скорости от $[H^+]$ указывает на протекание дополнительной реакции. Авторы работы [1] предлагают следующую схему процесса окисления $U(IV)$:



$$k_6 = 31.4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} [3],$$



Для реакции $U(IV) + H_2O_2$ в растворе 2 моль/л $HClO_4$ $k = 0.93 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4], в растворе 0.4 моль/л H_2SO_4 $k = 0.41 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [5]. При окислении $U(IV)$ пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом, появляется фенол [5], что свидетельствует о протекании реакций



В отсутствие бензола идут реакции



$$k_{13} = 55 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} [6],$$



Константа скорости k_{14} сравнима с k_{12} , но реакция (14) в первом приближении не учитывается, так как $[U^{4+}] > [UO_2^+]$.

Авторы работы [1] отмечают, что возможна реакция (15), особенно при повышенной концентрации кислоты, но во внимание ее не принимают:



Скорость реакции (15) описывается [7] уравнением (16):

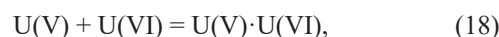
$$-d[U(V)]/dt = k_{15}[U(V)]^2(H^+), \quad (16)$$

где (H^+) – активность ионов водорода, $k_{15} = 130 \pm 4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при ионной силе $I = 0.4$ и 25°C. В работе [8] установлено, что в кислых растворах кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[U(V)]/dt = k_{15}[U(V)]^2[H^+], \quad (17)$$

здесь при $I = 3.8$ ($NaClO_4$) в диапазоне $[H^+] = 0.026\text{--}3.7$ моль/л и 25°C среднее значение $k_{15} = 1800 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Из приведенных данных видно, что увеличение ионной силы ускоряет реакцию (15).

Квантово-химическими расчетами показано, что реакции диспропорционирования $U(V)$ протекают через образование катион-катионного комплекса, например димера $U(V) \cdot U(V)$ [9]. Установлено тормозящее действие на эту реакцию иона UO_2^{2+} , что связано с возникновением катион-катионного комплекса $U(V) \cdot U(VI)$ [10]. В растворе $U(V)$ протекают реакции (15), (18) и (19):



Из-за образования комплекса снижается стационарная концентрация UO_2^+ и падают скорости реакций (6), (8) и (13) соответственно. В реакциях (18) и (19) серьезную роль играет концентрация ионов урана и водорода. Это видно на вышеприведенном примере растворов 0.05–0.15 моль/л $U(IV)$, когда окислено более половины $U(IV)$.

Реакция (1) исследована в растворе HClO_4 с ионной силой 1.0 (NaClO_4) [11]. Найдено, что при $[\text{H}^+] > 0.05$ моль/л реакция (1) первого порядка относительно $[\text{U(IV)}]$ ($[\text{U(IV)}] = 0.0137$ моль/л). Порядок реакции по кислороду равен 1. Кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[\text{U(IV)}]/dt = k_1[\text{U(IV)}][\text{O}_2]. \quad (20)$$

Зависимость k_1 от $[\text{H}^+]$ в интервале 0.105–0.95 моль/л изменяется от 24.0×10^{-2} до 1.52×10^{-2} л·моль⁻¹·с⁻¹.

По нашим расчетам, в координатах $\lg[\text{H}^+] - \lg k_1$ наклон $\Delta \lg k_1 / \Delta \lg[\text{H}^+] = -1.25$. Таким образом, уравнение (20) переходит в уравнение (3), и $n = -1.25$. Увеличение в отрицательную сторону n связано с ростом ионной силы в работе [11] по сравнению с [1].

Кинетика реакции (1) в растворе HClO_4 с ионной силой $I = 4$ изучена в работе [12]. Скорость реакции описывается уравнением (21), подобным уравнению (20):

$$-d[\text{U(IV)}]/dt = k_1[\text{U(IV)}]p\text{O}_2, \quad (21)$$

где $p\text{O}_2$ – парциальное давление кислорода. Константа скорости второго порядка k_1 равна $(3.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$ с⁻¹·атм⁻¹ при $[\text{H}^+] = 0.5$ моль/л, $I = 4$ и 50°C.

Для определения порядка реакции относительно H^+ изучали зависимость константы скорости первого порядка k' в опытах с пропуском кислорода.

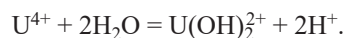
Зависимость k' от $[\text{H}^+]$ при 50°C и $[\text{U(IV)}] = 0.02$ моль/л имеет следующий вид:

$[\text{H}^+]$, моль/л	0.5	1.0	2.5	2.0	2.0	3.0
$k' \times 10^5$, с ⁻¹	28.9	8.61°	4.03	2.39	2.17	0.97

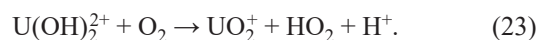
В координатах $\lg[\text{H}^+] - \lg k_1$ экспериментальные точки лежат на прямой, $n = \Delta \lg k_1 / \Delta \lg[\text{H}^+] = -2$. Более резкая зависимость k_1 от $[\text{H}^+]$ в растворе с $I = 4$ по сравнению с $I = 1$ связана с влиянием ионной силы на диспропорционирование UO_2^+ . Кроме того, нужно учитывать, что гидролиз U(IV) усиливается с повышением температуры [2]. При 50°C часть урана(IV) существует в виде иона U(OH)_2^{2+} ,



или с учетом реакции (4) в нагретом растворе существует равновесие



В растворе идут реакции (5) и



Отмечается [12], что скорость реакции (1) зависит от $[\text{U(IV)}]$. При $[\text{U(IV)}] = 0.1$ моль/л ($I = 4$ и 50°C) скорость передается уравнением нулевого порядка относительно $[\text{U(IV)}]$:

$$-d[\text{U(IV)}]/dt = k_0. \quad (24)$$

Отклонения от линейной зависимости наблюдаются после завершения реакции на 60–80%. Влияние $[\text{H}^+]$ на константу скорости k_0 видно из следующих данных:

$[\text{H}^+]$, моль/л	0.5	1.0	1.5	2.0
$k_0 \times 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	3.06	2.39	1.31	0.56

Порядок скорости реакции резко изменяется с ростом $[\text{H}^+]$. Мы считаем, что ион U(OH)_2^{2+} подобно U(VI) способен образовывать катион-катионный комплекс с UO_2^+ :

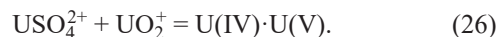


Известно, что в водно-органических растворах образуется комплекс $\text{Th(IV)} \cdot \text{Np(V)}$ [13], в таких средах усиливается гидролиз An^{4+} [14]. Поэтому реакция (25) вполне реальна. Уже отмечалось, что образование катион-катионного комплекса снижает стационарную концентрацию UO_2^+ и скорость реакции (1). Из-за окисления U(IV) должна снижаться концентрация U(OH)_2^{2+} и возрастать концентрация UO_2^+ . Но накопление U(VI) приводит к появлению комплекса $\text{U(V)} \cdot \text{U(VI)}$, что обеспечивает почти постоянную концентрацию UO_2^+ и постоянную скорость реакции (1) до тех пор, пока $[\text{U(IV)}]$ не достигнет примерно 0.03 моль/л.

Изменение порядка реакции окисления U(IV) наблюдали в работе [15]. В растворе 0.372 моль/л H_2SO_4 при окислении кислородом воздуха и 20°C k' следующим образом зависит от U(IV) :

$[\text{U(IV)}] \times 10^2$, моль/л	1.42	4.01	10.5
$k' \times 10^4$, с ⁻¹	5.7	1.6	0.36

В растворе H_2SO_4 , содержащем U(IV) , возникает сульфатный комплекс USO_4^{2+} . Этот ион образует с ионом UO_2^+ катион-катионный комплекс:



Связывание U(V) замедляет окисление U(IV) . Чем больше $[\text{U(IV)}]$, тем больше $[\text{USO}_4^{2+}]$ и меньше стационарная концентрация UO_2^+ .

Ион H^+ тормозит окисление $U(IV)$ кислородом в сульфатно-сернокислых растворах [15]. В смеси $H_2SO_4 + Na_2SO_4$ при $[HSO_4^-] = 1.325$ моль/л и $20 \pm 1^\circ C$ k' следующим образом зависит от $[H^+]$:

$[H^+]$, моль/л	0.77	1.78	2.65
$k' \times 10^4$, c^{-1}	2.90	0.60	0.22

Порядок по $[H^+]$ близок к -2 . Эффект торможения вызван образованием сульфатных комплексов и ускорением диспропорционирования $U(V)$ в присутствии H_2SO_4 [16]. Увеличение $[SO_4^{2-}]$ от 0 до 2.74 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ при $[H_2SO_4] = 0.086$ моль/л тормозит реакцию (1) из-за образования сульфатных комплексов $U(IV)$ и комплексов $U(IV) \cdot U(V)$.

В работе [15] установлено, что от добавления $NaHSO_4$ в раствор $HClO_4$ при $[H^+] = 0.49$ моль/л, $I = 1.0$ и $25^\circ C$ константа скорости второго порядка k_1 изменяется следующим образом:

$[HSO_4^-]$, моль/л	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.10
$k_1 \times 10^2$, $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$	3.86	3.12	2.60	2.20	1.58	1.30	1.02

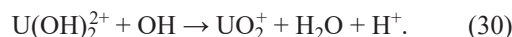
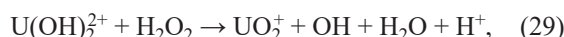
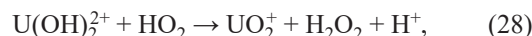
Замедление реакции (1) вызвано и образованием сульфатных комплексов $U(IV)$, и возникновением катион-катионного комплекса $U(IV) \cdot U(V)$, и ускорением диспропорционирования $U(V)$ в присутствии H_2SO_4 .

Поведение $U(IV)$ в контакте с O_2 в средах с pH 1.5–7.4 интересно в связи с миграцией актинидов в окружающей среде и размещением радиоактивных отходов. Эта проблема вкратце изучена в работах [17, 18]. Были использованы растворы, содержащие 1×10^{-4} – 3×10^{-3} моль/л $U(IV)$. За кинетикой окисления $U(IV)$ (концентрация $U(IV)$ была заметно ниже использованной в предыдущих работах) кислородом следили методом спектрофотометрии. Для этого аликвоту раствора $U(IV)$ смешивали с раствором 0.5 моль/л $HClO_4$, содержащим соединение ненасыщенного фосфорвольфрамата $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$. При этом возникал комплекс, окрашенный в красно-фиолетовый цвет:



В спектре поглощения комплекса имеется узкая полоса с максимумом при 510 нм, $\epsilon = 1000$ $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$ [19].

На кинетических кривых окисления $U(IV)$ наблюдается индукционный период, который сокращается с увеличением pH от 1.60 до 4.14. Индукционный период связан с накоплением $U(VI)$. Это подтверждается тем, что внесенный в самом начале $U(VI)$ ускоряет окисление $U(IV)$. Принимая во внимание известные константы гидролиза $U(IV)$, авторы работ [17, 18] считают, что при pH 1.8 примерно 80% урана(IV) существует в виде иона $U(OH)_2^{2+}$. Поэтому в растворе протекают реакции (23), (28)–(30) и (6), (8), (13), (14):

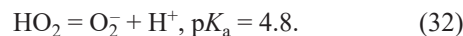


В слабокислом растворе реакция (15) идет справа налево. Авторы работ [17, 18] предполагают, что в этом случае сначала быстро возникает комплекс:



Комплекс медленно распадается на 2 иона UO_2^+ . В отдельном эксперименте взвешенное количество Cs_2UCl_6 добавляли в кювету с раствором 0.1 моль/л $UO_2(NO_3)_2$ и спектр поглощения регистрировали в диапазоне длин волн 400–1200 нм. В пределах менее 5 мин в спектре появляется полоса при 737 нм, отвечающая возникновению комплекса $U(V) \cdot U(VI)$ по реакции (18). Следовательно, перед этим прошла реакция (15) справа налево. После измерений спектра поглощения pH раствора был равен 1.48.

Рассчитанная по начальному участку кинетической кривой константа скорости первого порядка k' увеличивается от 2.8×10^{-4} до $72 \times 10^{-4} c^{-1}$ при повышении pH от 1.80 до 4.14. Рост pH до 7.38 снижает k' до $7.9 \times 10^{-4} c^{-1}$, что связано с полимеризацией $U(IV)$. Некоторый разброс величин k' при одном и том же pH связан с локальным пересыщением в момент внесения аликвоты кислого раствора $U(ClO_4)_4$, образуется полимер, что снижает долю $U(IV)$, вступающего в реакцию с O_2 . Нагревание ускоряет окисление $U(IV)$ при pH 2.0–2.5, при более высоких pH процесс трудно контролируется. Необходимо отметить, что HO_2 с ростом pH переходит в O_2^- :



Роль O_2^- во взаимодействии с U(IV) и U(V) при pH 5–7 неясна. Поэтому реакции с O_2^- не рассматриваются.

Исчезновение индукционного периода при pH выше 4 вызвано тем, что реакция образования U(V) не протекает.

Гидролизированный U(IV) образует полимер с захваченным U(VI). Скорость образования полимера зависит от pH. При низком pH комплекс U(IV)·U(VI), образованный по реакции (31), распадается на ионы U(V). При pH выше 4 протекает только полимеризация. В дезаэрированных растворах, содержащих U(IV) и U(VI), образование полимера происходит при pH < 3. Коллоидные частицы придают раствору черный цвет [17, 18]. По данным Раболт [18, 20], при 25°C в растворе, насыщенном аргоном, где $[U(VI)] = [U(IV)] = 4.38 \times 10^{-4}$ моль/л, почернение начинается через 40 мин после добавления U(IV). Конечный pH раствора был 2.5. Кинетическая кривая при 350 нм имеет S-образный вид. Индукционный период удлиняется при 18–20°C и резко уменьшается при 80°C. Рост pH исследуемого раствора от 2.5 до 2.9 приводит к исчезновению индукционного периода. Световое поглощение в широком диапазоне длин волн (особенно коротких) не увеличивается после 1.5–2 ч [18]. Хотя раствор черного цвета, он не мутный. Без доступа воздуха светопоглощение не меняется в течение месяца. Центрифугирование при 1750g не разделило фазы, но центрифугирование в течение 1 ч при 5500g отделило черную твердую фазу. Черный осадок медленно растворяется в 1 моль/л HClO₄ (при барботировании аргона). В спектре поглощения раствора обнаружены полосы, характерные для U(IV) и U(VI). Отношение концентраций U(IV)/U(VI) равно 0.17. В отдельном опыте было показано, что добавление к черному раствору ацетатного буфера (pH 4.5) до 0.07 моль/л сразу вызывает выпадение осадка.

Черный полимер образуется при фотовосстановлении U(VI) в насыщенном Ag водном растворе, содержащем 4.2 ммоль/л UO₂(ClO₄)₂ и 0.5 моль/л C₂H₅OH, при pH 2.5. После облучения раствора двумя ртутными лампами СВД 120 А в течение 10 мин поглощение при 420 нм, отвечающее U(VI), уменьшилось в 2 раза. В растворе имели место реакции



Со временем происходило медленное увеличение поглощения по всему диапазону длин волн, раствор становился черным, т.е. проходили реакции (15), (31) и полимеризации. Отмечается, что образование частиц гидроксида U(VI) не наблюдается при pH < 5.5.

Изучение черного осадка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [18] показало наличие U(IV) и U(VI). В диапазоне концентраций урана 1×10^{-4} – 3×10^{-3} моль/л в коллоидных частицах отношение U(IV)/U(VI) изменяется от 1 : 5 до 5 : 1 в анаэробных условиях при 20–100°C.

Чтобы предсказать поведение урана и других актинидов в природных водах необходимо знать возможные пути перехода урана и других актинидов в миграционную форму. Один из путей – окисление гидроксидов урана(IV) кислородом воздуха в присутствии HCO₃⁻. Реакция U(IV) с O₂ в растворах 1.0–0.01 моль/л NaHCO₃ при барботировании воздуха и 19°C изучена в работе [21]. Концентрацию U(IV) определяли спектрофотометрически, используя K₁₀P₂W₁₇O₆₁. Было показано, что в растворе 1 моль/л NaHCO₃ при [U(IV)] = 21 ммоль/л на кинетической кривой наблюдается индукционный период, после которого реакция ускоряется и кривая приобретает форму, обычную для реакций первого порядка. Автокаталитический характер виден более ясно на графике в координатах время–lg[U(IV)]. Когда [U(IV)] уменьшается до 3 ммоль/л, индукционный период становится короче, и он исчезает в растворе 1 ммоль/л U(IV). Такое поведение U(IV) при содержании выше 1 ммоль/л связано, вероятно, с его полимеризацией. Линейная часть кривой в полулогарифмических координатах может быть описана уравнением (2). Добавление U(VI) ускоряет реакцию окисления в растворе 1 моль/л NaHCO₃, содержащем 0.1–0.5 ммоль/л U(IV). Значения константы скорости окисления U(IV) в этом случае k_2' даны ниже

[U(VI)], ммоль/л	0	1.1	2.0	3.1	6.0	12	21	30	40	51
$k_2' \times 10^3$, с ⁻¹	5.9	5.8	7.7	12	31	25	29	29	33	42

Видно, что $k_2' = k_1' + A[U(IV)]$, т.е. образуется комплекс U(IV)·U(VI). Расчет, проведенный с использованием потенциалов пар U(VI)/U(V) и U(V)/U(IV) в растворе 1 моль/л NaHCO₃, показал, что концентрация U(V), отвечающая равновесию

Таблица 1. Влияние условий на константу скорости реакции U(IV) (концентрация <1 ммоль/л) с O₂

<i>t</i> , °C	[NaHCO ₃], моль/л	<i>k</i> ₁ , с ⁻¹	[O ₂], моль/л	<i>k</i> = <i>k</i> ₁ /[O ₂], л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
19	1.0	5.2 ± 0.6	0.217	24.0
30	1.0	15.1 ± 1.0	0.190	75.5
39	1.0	23.7 ± 1.6	0.176	134.8
50	1.0	54.5 ± 3.5	0.166	328
19	0.5	11.3 ± 1.4		
19	0.3	14.3 ± 4.5		
19	0.03	0.1 ± 2.6		
19	0.01	0.1 ± 0.8		

(15) в данных условиях, имеет весьма низкое значение. Реакция (15), проходящая справа налево, не вносит вклад в появление U(V). В комплексе U(IV)·U(VI) окисление U(IV) протекает быстрее, чем в гидрокарбонатном комплексе U(IV).

В растворе 0.1 моль/л NaHCO₃ индукционный период появляется даже при содержании U(IV) 0.1 ммоль/л и становится более заметным при 0.3–1 ммоль/л U(IV). В растворе 0.03–0.01 моль/л NaHCO₃ скорость значительно отличается от опыта к опыту (табл. 1). Очевидно, процесс зависит от доли U(IV) в коллоидной или в метастабильной ионно-дисперсной форме.

С учетом форм существования U(IV) и U(V) в растворе 1 моль/л NaHCO₃ реакции U(IV) с O₂ могут быть представлены в виде



Далее следуют реакции, подобные реакциям (28)–(30).

Окисление U(IV) в растворах NaHCO₃ + Na₂CO₃ кислородом воздуха изучено в работе [22]. Константа скорости нулевого порядка *k*₀ изменяется в зависимости от состава раствора (комнатная температура):

[Na ₂ CO ₃], моль/л	0.25	0.15	0.083
[NaHCO ₃], моль/л	1.00	0.60	0.333
<i>k</i> ₀ × 10 ⁶ , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	2.22	2.80	3.27

В заключение нужно отметить, что при окислении урана(IV) молекулярным кислородом из-за появления промежуточных частиц HO₂⁺ и UO₂⁺ возникает цепная реакция. Кроме того, UO₂⁺ диспропорционирует и образует комплексы с ионами UO₂²⁺, U(OH)₂²⁺

и USO₄²⁺. Комплексы снижают стационарную концентрацию UO₂⁺, что замедляет цепную реакцию. Некоторую роль в процессе окисления играют комплексы U(IV) с U(VI).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Ф. Муази (Ph. Moisy) и Е.В. Шиловой за помощь в подборе библиографического материала.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halpern J., Smith J.G. // Can. J. Chem. 1956. Vol. 34. P. 1419–1427.
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. Bakac A., Espenson J.H. // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34, N 7. P. 1730–1753.
4. Baker B.F., Newton T.W. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65, N 10. P. 1897–1899.
5. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // Radiat. Phys. Chem. 1979. Vol. 13, N 1–2. P. 57–63.
6. Elliot A.J., Radamshi S., Pica J. // Can. J. Chem. 1986. Vol. 64. P. 314.
7. Kern D.M.H., Orlemann E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 6. P. 2102–2106.
8. Orlemann E.F., Kern D.M.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 12. P. 3068.
9. Steele H., Taylor R. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311.
10. Newton T.W., Baker F.B. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 8. P. 1166–1170.
11. Sobkovsky J. // Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Polon. 1966. Vol. 40, N 2. P. 271–280.
12. Колтунов В.С., Еловских Н.Н., Панкратова З.Д., Рециков Б.П. // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 11. С. 2739–2741.
13. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87–91.

14. Федосеев А.М., Петрухин В.Ф., Орлова М.М., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 6. С. 804–808.
15. Судариков Б.Н., Захаров-Нарциссов О.И., Очкин А.В. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1963. № 43. С. 78–81.
16. Bressat R., Claudel B., Feve M., Georgio G. // C.R. Acad. Sci. 1968. С 267, No 12. P.707–710.
17. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М., Петрухин В.Ф., Гоголев А.В., Делегард К.Г. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 5. С. 412–416.
18. Shilov V.P., Yusov A.B., Peretrukhin V.F., Delegard C.H., Gogolev A.V., Fedosseev A.M., Kazansky L.P. // J. Alloys Compd. 2007. Vols. 444–445. P. 333–338.
19. Bion L., Moisy Ph., Madic C. // Radiochim. Acta. 1995. Vol. 69, N 4. P. 251–257.
20. Гоголев А.В., Шилов В.П., Петрухин В.Ф., Юсов А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 4. С. 305–307.
21. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М., Петрухин В.Ф., Делегард К.Г. // Радиохимия. 2008. № 5. С. 397–402.
22. Каневский Е.А., Гончаров И.В., Ренгевич В.Б. // Радиохимия. 1965. Т. 7, № 5. С. 579.