

Фотохимия трансурановых элементов в растворах

А.Б.Юсов, В.П.Шилов

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)335 – 1778*

Обобщены литературные данные по фотохимическим реакциям нептуния, плутония, америция в растворах HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3 и некоторых экстракционных системах. Обсуждены механизмы фотохимических реакций и сделан вывод, что предлагаемые в литературе механизмы не объясняют протекание реакций в растворах без добавок окислителей или восстановителей. Рассмотрены возможности практического применения фотохимии для переработки отработанного ядерного топлива. Библиография — 53 ссылки.

Оглавление

I. Введение	888
II. Фотохимия плутония и нептуния	888
III. Фотохимия америция	892
IV. Обратимый перенос заряда в процессах тушения люминесценции америция(III) и кюрия(III)	893
V. Заключение	894

I. Введение

Значительное число фотохимических исследований посвящено ионам металлов с незаполненными электронными оболочками. Фотохимические свойства уранила изучены уже достаточно полно. Ион UO_2^{2+} в возбужденном состоянии может находиться сотни микросекунд, при этом он проявляет сильные окислительные свойства. Фотохимия уранила представляет собой большую самостоятельную область. Основные сведения, накопленные в этой области отражены в монографии¹, написанной более 30 лет назад, а также в обзоре². Фотохимия уранила продолжает интенсивно развиваться и в настоящее время.

В последние годы заметное внимание стало уделяться ионам других f -элементов: лантанидам (церий, европий, самарий) и актинидам (первые трансурановые элементы (ТУЭ) — нептуний, плутоний, америций). Фотохимия последних трех элементов и будет предметом данного обзора.

Можно считать, что фотохимия ТУЭ начала развиваться с 1958 г., когда было обнаружено фотохимическое восстановление Np(VI) до Np(V) в хлорнокислых растворах.³ Затем, в 1965 г. индийские исследователи⁴ показали, что в процессе экстракции плутония(VI) из кислых растворов бензольным раствором теноилтрифторацетона на свету происходит восстановление Pu(VI) до Pu(IV) , причем в темноте этот процесс

не идет. Систематические исследования влияния света на химическое поведение плутония и нептуния в растворах начались с 1970-х годов. Позже появились сообщения и о фотохимических реакциях америция.

Несмотря на более чем двадцатилетнюю историю фотохимии ТУЭ, анализ накопленного материала, особенно полученного в последние годы, не проводился. Имеются лишь краткие обзоры по фотохимии плутония и по применению фотохимических процессов при переработке облученного ядерного топлива. Цель настоящего обзора — систематизация имеющихся данных по фотохимии всех трансурановых элементов и оценка перспектив ее дальнейшего развития.

II. Фотохимия плутония и нептуния

1. Фотохимия водных кислых растворов

а. Азотнокислые растворы

Видимый свет не влияет на химическое поведение плутония в азотнокислых растворах в отсутствие добавок, однако под действием УФ-света (обычно применялись ртутные лампы) плутоний, независимо от исходной валентной формы — Pu(III) или Pu(IV) , — переходит в Pu(VI) .⁵ Реакция идет как на воздухе, так и в атмосфере CO_2 . Особенно быстро окисляется Pu(III) . С ростом концентрации кислоты (до $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) скорость окисления увеличивается. По данным работы⁶ скорость фотоокисления Pu(III) до Pu(IV) пропорциональна концентрациям Pu(III) , H^+ и NO_3^- . Авторы статьи⁶ считают, что переход плутония в шестивалентное состояние происходит благодаря диспропорционированию Pu(IV) на Pu(III) и Pu(VI) . В присутствии H_2O_2 плутоний при УФ-облучении количественно переходит в Pu(III) , причем значительно быстрее, чем в темноте.

Авторы работ^{7,8} считают, что при УФ-облучении любой валентной формы нептуния — Np(IV) , Np(V) , Np(VI) — в

А.Б.Юсов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИФХ РАН. Телефон (095)330 – 4170
Область научных интересов: химия, фотохимия, люминесценция трансурановых элементов.

В.П.Шилов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института.
Область научных интересов: химия, радиационная химия, фотохимия трансурановых элементов.

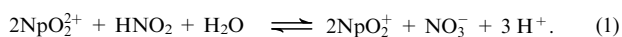
Дата поступления 31 мая 1995 г.

широком диапазоне концентраций HNO_3 ($0.1 - 6.0$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) конечной формой будет Np(V) . Однако отмечается, что в растворе происходят и другие фотохимические реакции, например, окисление Np(V) до Np(VI) и восстановление Np(V) до Np(IV) .⁸ Были измерены⁸ квантовые выходы η различных фотохимических реакций нептуния в азотнокислых средах при облучении светом с $\lambda = 254$ нм. В отсутствие добавок в 1.0 (раствор I) и 4.0 (раствор II) моль $\cdot \text{л}^{-1}$ HNO_3 получены следующие значения η :

Процесс	η для растворов	
	I	II
Восстановление Np(VI) до Np(V)	0.03	0.003
Окисление Np(IV) до Np(V)	0.053	0.017
Окисление Np(V) до Np(VI)	0.015	0.022

Эти реакции идут и под действием света с $\lambda = 300$ нм, но с гораздо меньшими выходами.

Несколько иные результаты получены в статье⁹, хотя в ней и использовался такой же источник света, как в работе⁷. Авторы⁹ отмечают, что накопление Np(V) происходит только при $[\text{HNO}_3] < 1$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$, тогда как при $[\text{HNO}_3] = 2$ и 4 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ концентрация Np(V) увеличивается лишь в первые 5–10 мин облучения, а затем падает в результате образования Np(VI) . Авторы объясняют это обратимостью реакции

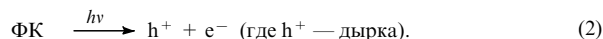


Пропускание воздуха через облучаемый раствор приводит к количественному образованию Np(VI) . Различие результатов, полученных в работах^{7,9} при одинаковых концентрациях кислоты, может быть связано с влиянием неучтенных факторов, например микропримесей, ингибирующих или катализирующих фотореакции.

Введение различных добавок в азотнокислые растворы ($[\text{HNO}_3] = 0.1 - 4$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) позволяет изменять результаты фотохимических экспериментов. В присутствии мочевины — вещества, выводящего из системы ионы NO_2^- , — возможно получение растворов Np(VI) практически без примеси Np(V) .^{7,9} Однако наши данные показывают, что в слабнокислых растворах, даже содержащих много ионов NO_3^- , нептуний(VI) не образуется. Так, при облучении $\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_2$ в среде $1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ $\text{HClO}_4 + 1$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ LiNO_3 в присутствии 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ мочевины количественно образуется Np(V) . Присутствие пероксида водорода приводит к ускорению фотохимического окисления Np(IV) до Np(V) , но концентрация HNO_3 при этом не должна превышать 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁷), а при введении гидразина происходит фотохимическое восстановление Np(V) до Np(IV) , однако реакция протекает не полностью. Ее квантовый выход в среде 4.0 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ HNO_3 найден равным 0.006 (см.⁸). В этаноле нептуний(VI) фотохимически восстанавливается до Np(V) с выходом 0.094 ($[\text{HNO}_3] = 4$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$).⁸

В ряде работ (см., например,^{9–11}) исследовались фотохимические реакции нептуния в азотнокислых растворах в присутствии уранила. Цель этих работ — изучение возможности применения фотохимических реакций для отделения нептуния от урана и плутония в технологических процессах. Обнаружено, что в небольших концентрациях (~ 5 г $\cdot \text{л}^{-1}$) уранил не оказывает влияния на фотохимические реакции и темновые равновесия нептуния. Однако при больших концентрациях уранила (≥ 100 г $\cdot \text{л}^{-1}$) имеет место фотолиз уранила, что приводит к повышению выхода пентавалентного нептуния. Этот эффект связывается с сенсibiliзирующим действием уранила на фотохимическое образование NO_2^- из NO_3^- (см.⁹) и со стабилизацией Np(V) по отношению к окислению в результате образования катион-катионных комплексов Np(V) с UO_2^{2+} (см.¹¹).

В одной из работ в азотнокислый раствор нептуния ($[\text{HNO}_3] = 3$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) перед облучением вводился фотокатализатор — Pt/TiO_2 (см.¹²). В растворах без добавок мочевины фотокатализатор не влияет на результаты, т.е. весь нептуний практически полностью и с такой же скоростью переходит в Np(V) . В присутствии же мочевины фотокатализатор на $\sim 30\%$ ускоряет переход нептуния в шестивалентное состояние, обеспечивая почти 100%-ный выход Np(VI) . Авторы считают, что это ускорение связано с протеканием на поверхности фотокатализатора (ФК) реакций



Гидратированные электроны реагируют с нитрат-ионом, а дырка участвует в окислении нептуния



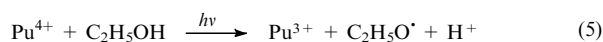
6. Хлорнокислые растворы

В хлорнокислых растворах под действием света изучались не только окислительно-восстановительные превращения плутония, но и его способность к образованию полимеров. В отличие от азотнокислых растворов, в среде HClO_4 конечный результат зависит от исходной формы плутония. При облучении азрированных растворов Pu(III) частично превращается в Pu(IV) . Плутоний(VI) при облучении остается неизменным.⁵ Эти данные получены при концентрациях кислоты > 0.5 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Наши опыты с разбавленными растворами HClO_4 (10^{-3} моль $\cdot \text{л}^{-1}$) показали, что Pu(VI) под действием УФ-света ртутных ламп СВД-120а полностью переходит в Pu(V) .

В присутствии восстановителей фотохимическое поведение плутония в HClO_4 меняется. Введение H_2O_2 стабилизирует Pu(III) , полностью подавляя его окисление до Pu(IV) .⁵ Щавелевая кислота восстанавливает Pu(VI) до Pu(IV) , в результате выпадает осадок оксалата Pu(IV) .⁴ Этанол является фотохимическим восстановителем как Pu(VI) до Pu(V) , так и Pu(IV) до Pu(III) .¹³ Авторы работы¹³ впервые определили квантовый выход фотохимических реакций с участием плутония. Для реакции

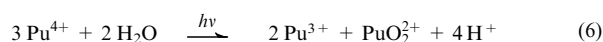


(с учетом диспропорционирования получающегося Pu(V)) было найдено $\eta = 0.02$, а для реакции



квантовый выход составил 0.03.

Облучение УФ-светом резко ускоряет диспропорционирование Pu(IV) , причем устанавливается псевдоравновесие, сильно отличающееся от темнового равновесия: если в темноте или при комнатном освещении диспропорционирование $9.9 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ раствора Pu(IV) в 0.47 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ HClO_4 продолжается десятки часов, то при облучении УФ-светом — всего несколько часов, причем степень превращения Pu(IV) заметно возрастает: константа псевдоравновесия реакции



составляет 0.025, тогда как такая константа темновой реакции равна 0.0086 (см.^{13–15}). Процесс обратим, т.е. после прекращения облучения система возвращается к темновому равновесию.

Под действием УФ-света в 0.47 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ HClO_4 в несколько раз ускоряется деградация полимерных форм Pu(IV) .^{13–15} Такие растворы готовили осаждением гидрок-

сида плутония с последующим его растворением в HClO_4 нужной концентрации. При этом фоторазложению подвергаются как свежеприготовленные, так и выдержанные растворы. Более того, в растворах с меньшей концентрацией HClO_4 ($0.13\text{--}0.16$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) темнового разложения полимеров вообще не происходит, наблюдается только фоторазложение.

В первом исследовании по фотохимии нептуния³ было установлено, что при УФ-облучении хлорнокислых растворов Np(VI) он восстанавливается до Np(V) . Концентрация ^{237}Np составляла 0.045 моль $\cdot$ л $^{-1}$, концентрация кислоты — $0.22\text{--}1.00$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. Был измерен квантовый выход этой реакции ($\eta = 0.032 \pm 0.011$). Предполагается, что восстановителем являются продукты фотолиза воды. Наши данные также свидетельствуют, что при УФ-облучении Np(VI) в разбавленной HClO_4 (10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$) полностью восстанавливается до Np(V) . По другим данным¹⁶ в достаточно концентрированных растворах хлорной кислоты Np(IV) окисляется до Np(V) , а последний — до Np(VI) . Авторы работы¹⁷ считают, что в хлорнокислом растворе без добавок протекают в основном фотохимические реакции с окислением нептуния. Они нашли, что при увеличении концентрации HClO_4 от 0.1 до 4.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ квантовый выход окисления Np(IV) до Np(V) падает с 0.02 до 0.0049 , а квантовый выход окисления Np(V) до Np(VI) — растет с 0.004 до 0.010 и более (для света с $\lambda = 254$ нм).

В присутствии этанола (ацетальдегида или других восстановителей средней силы) ионы Np(VI) , Np(V) и Np(IV) способны фотохимически восстанавливаться.^{16,17} Результатом длительного облучения является переход всего нептуния в четырехвалентное состояние, что можно использовать для аналитических целей.¹⁶ Квантовые выходы реакций разных ионов нептуния с этанолом находятся в пределах от нескольких тысячных до нескольких сотых долей единицы.¹⁷

В работе¹⁸ исследовалось фотохимическое окисление Np(V) в хлорнокислых растворах триоксидом ксенона. Ионная сила раствора поддерживалась постоянной с помощью перхлората натрия и составляла 2 . Реакция имеет первый порядок относительно XeO_3 и нулевой — относительно Np(V) , и подчиняется уравнению

$$\frac{d[\text{Np(V)}]}{dt} = k_1[\text{XeO}_3].$$

Таким образом, фотоактивным веществом в данной реакции является XeO_3 , а скорость реакции лимитируется скоростью его фотохимического разложения. Она не изменяется при повышении концентрации HClO_4 от 0.5 до 2.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$. Величина k_1 зависит от интенсивности облучения и спектрального состава света. В условиях опытов среднее значение k_1 было получено равным $6.28 \cdot 10^{-6}$ с $^{-1}$. В отсутствие света реакция идет очень медленно и по другому механизму.

в. Солянокислые растворы

При УФ-облучении солянокислых растворов Pu(III) ($[\text{HCl}] = 0.5\text{--}5.5$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) на воздухе постепенно накапливается Pu(IV) . В атмосфере CO_2 процесс идет несколько медленнее. Окисления Pu(IV) до Pu(VI) при этом не наблюдается⁵ (концентрация плутония $\sim 10^{-3}$ г $\cdot$ мл $^{-1}$). Смесь Pu(IV) и Pu(VI) при УФ-облучении практически не меняется. В присутствии пероксида водорода Pu(VI) восстанавливается до Pu(IV) и частично до Pu(III) .

Под действием УФ-облучения Np(V) в солянокислых растворах окисляется до Np(VI) , а Np(IV) — сначала до Np(V) , и далее — до Np(VI) .¹⁹ При $[\text{HCl}] > 3$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ окисление до Np(VI) количественное. Деаэрирование растворов не влияет на ход реакции. Наши результаты показывают, что, как и в растворах хлорной и азотной кислот, конечная форма нептуния зависит не столько от concentra-

ции аниона, сколько от концентрации H^+ . Так, в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ HCl , 1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ KCl и $1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ Np(VI) , последний при УФ-облучении количественно переходит в Np(V) .

В присутствии пероксида водорода Np(IV) и Np(VI) переходят в Np(V) , а в присутствии этанола Np(V) и Np(VI) количественно переходят в Np(IV) , который можно использовать для аналитического определения.¹⁹

г. Сернокислые растворы

Поведение плутония в сернокислых растворах сходно с его поведением в солянокислых средах. Плутоний(III) фотохимически превращается в Pu(IV) , но не в Pu(VI) . При этом оказывается достаточным даже дневное освещение. Плутоний(VI) в сернокислом растворе инертен, однако в присутствии этанола он превращается в Pu(IV) .⁵

В целом УФ-облучение усиливает восстановление Pu(VI) и Pu(IV) в кислых средах такими агентами, как этанол, пероксид водорода, щавелевая кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и, вероятно, другими.⁵ Возможность применения описанных реакций, протекающих под воздействием УФ-облучения, для контроля окислительно-восстановительных реакций в процессах переработки облученного ядерного топлива кратко обсуждается в обзоре²⁰.

Нептуний(IV) в растворах H_2SO_4 с концентрацией от 1 до 2 моль $\cdot$ л $^{-1}$ фотохимически окисляется до Np(V) и далее — до Np(VI) , причем при длительном облучении окисление количественное. При $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 2$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ в реакционной смеси после длительного облучения обнаруживается также Np(IV) — его количество тем больше, чем выше концентрация кислоты.²¹

Нептуний(V) фотохимически окисляется до Np(VI) ; скорость окисления растет с увеличением концентрации H_2SO_4 . При $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{--}3$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ окисление количественное, для полного завершения реакции авторам работы²¹, использовавшим лампу ПРК-7, потребовалось 20 мин.

Введение этанола подавляет окисление Np(IV) и Np(V) , и при концентрациях этанола несколько процентов Np(V) количественно восстанавливается до Np(IV) .²¹

В работе²² фотохимические реакции нептуния в кислых средах рассмотрены с точки зрения его выделения и определения.

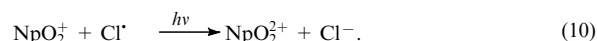
д. Механизмы фотохимических реакций в кислых растворах

Механизмы фотохимических реакций плутония и нептуния в кислых растворах в рассмотренных выше работах не изучались. Были высказаны только некоторые гипотезы. Например, хлорная кислота не поглощает свет от ртутной лампы, поэтому в данной среде реакция должна начинаться с возбуждения ионов плутония или нептуния. В работе¹⁷ предполагается, что после возбуждения ионов Np(III) , Np(IV) или Np(V) происходит их окисление перхлорат-ионом. Предполагается, что в серной кислоте также происходит возбуждение иона плутония, так как окисление Pu(III) идет под действием даже обычного комнатного освещения, когда фотолиз сульфат-ионов невозможен. В азотной кислоте, напротив, УФ-свет ведет к фотолизу иона NO_3^- (см.⁷)



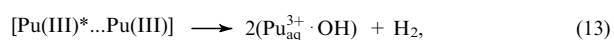
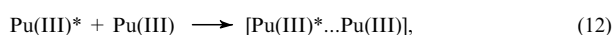
Этим объясняется накопление ионов Np(V) : кислород окисляет низшие валентные формы нептуния, а постоянное наличие в растворе нитрита приводит к восстановлению Np(VI) .⁷

В соляной кислоте окисление Np(IV) и Np(V) , по мнению авторов статьи¹⁹, связано с реакциями

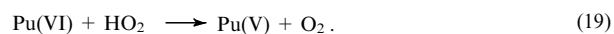
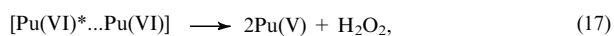
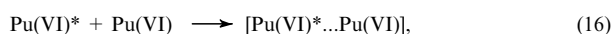


В результате этих реакций образуются гидратированные электроны e_{aq}^- , которые, реагируя с H^+ , дают атомы водорода, а последние при достаточно высокой концентрации HCl рекомбинируют с образованием H_2 . Однако с этими предположениями нельзя согласиться. По литературным данным²³ константа скорости взаимодействия атома H с Np(VI) составляет $(4.0 \pm 0.5) \cdot 10^8 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}$, что в ~ 500 раз меньше, чем константа скорости рекомбинации атомов H . Однако стационарная концентрация атомов H в процессе облучения на много порядков меньше, чем концентрация Np(VI) (особенно в конце реакции), поэтому восстановление Np(VI) будет происходить раньше, чем рекомбинация атомов H . Таким образом, валентная форма нептуния не изменится. Сходная ситуация характерна и для других кислот.

Альтернативным объяснением фотохимических реакций трансурановых элементов (ТУЭ), по нашему мнению, может быть образование эксимеров (димеров) из возбужденного и невозбужденного ионов. При этом в реакции участвуют одновременно два иона ТУЭ, так что вместо радикалов выделяются гораздо менее активные молекулярные продукты. С этой точки зрения, например, окисление Pu(III) в хлорнокислых растворах можно представить реакциями



Аналогичный механизм возможен и для окисления Pu(III) и Np(III) в растворах соляной и серной кислот, а также для реакций других валентных форм плутония или нептуния в этих кислотах, например, восстановление Pu(VI) в разбавленной хлорной кислоте



Учитывая, что в большинстве случаев с ростом концентрации кислоты наблюдается преимущественное образование высших валентных форм нептуния, можно предположить, что при низкой концентрации H^+ более эффективно образуются эксимеры Np(VI) , а при высокой — эксимеры Np(V) , что приводит соответственно к восстановлению Np(VI) или окислению Np(V) .

В случае азотной кислоты дополнительный вклад вносит фотолиз иона NO_3^- с образованием HNO_2 . Это единственная среда, в которой фотохимически накапливается Pu(VI) , что, очевидно, связано с образованием соединений азота, способных к окислению плутония до шестивалентного состояния. В разбавленных растворах HNO_3 преобладающей становится реакция восстановления Pu(VI) , это согласуется с предположением об образовании эксимеров Pu(VI) (так же, как и Np(VI)) в разбавленных кислотах. Вероятно, свой вклад вносит и реакция



Ускорение диспропорционирования Pu(IV) в растворах HClO_4 также связано с возбуждением самих ионов плутония.

В присутствии восстановителей возможны смешанные механизмы, когда одновременно возбуждаются ионы плутония и происходит фотолиз добавки.

Таким образом, работы по фотохимии плутония и нептуния показали, что протекание реакций в кислых средах связано с собственным возбуждением плутония и нептуния (аналогично фотохимическим реакциям уранила). Однако предложенные в литературе механизмы, на наш взгляд, не выдерживают критики.

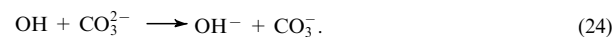
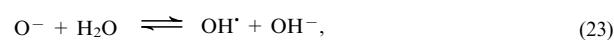
2. Фотохимия карбонатно-щелочных растворов

а. Импульсный фотолиз Pu(VI)

Имеется лишь одно сообщение по импульсному фотолизу ионов трансурановых элементов.²⁴ Это фотолиз ионов PuO_2^{2+} в растворе карбоната натрия ($[\text{Na}_2\text{CO}_3] = (5-30) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с рН 12.5. Авторами работы²⁴ была специально сконструирована и построена установка импульсного фотолиза актинидов, включающая перчаточный бокс и систему вакуумирования образцов.²⁵ Реакция при импульсном фотолизе²⁴ близка к импульсному радиолизу ионов актинидов, в том числе к радиолизу в карбонатных средах (см., например,²⁶). Авторам удалось продемонстрировать возможность окисления Pu(VI) до Pu(VII) ион-радикалом CO_3^- , образующимся при фотолизе карбонат-ионов. Однако в изучавшейся среде Pu(VII) очень неустойчив и исчезает с константой скорости, равной $(7.61 \pm 0.09) \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, причем эта константа не зависит от рН в области от 10 до 12.6, от исходной концентрации Pu(VI) , а также от содержания CO_3^{2-} в области 5–30 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$. В среде, не содержащей CO_3^{2-} , Pu(VII) не образуется. Эти результаты кажутся несколько удивительными, так как в работе²⁶ при импульсном радиолизе карбонатных растворов нептуния(VI), насыщенных N_2O , образование Np(VII) наблюдалось только в присутствии NaOH при концентрации последней не менее 0.01 моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

б. Фотохимическое окисление Np(VI)

В единственной работе по фотохимии нептуния в карбонатно-щелочных растворах²⁷ сообщается, что Np(VI) был окислен до Np(VII) при облучении светом ртутной лампы в насыщенном гемеоксидом азота растворе 0.09 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ $\text{LiOH} + 0.28 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ K_2CO_3 . Известно,²⁸ что нептуний(VII) легче всего получить в щелочном растворе, однако фотохимическое окисление Np(VI) до Np(VII) в щелочном растворе без добавок не идет. Под действием квантов УФ-света ион CO_3^{2-} превращается в радикал-окислитель CO_3^- , а N_2O захватывает гидратированные электроны, при этом получается еще один окислитель — ион-радикал O^- :



Таким образом, реакция происходит не за счет возбуждения самого нептуния, а в результате фотохимического разложения CO_3^{2-} . Непосредственным окислителем Np(VI) выступает, видимо, радикал CO_3^- или $\text{OH}^\bullet$.

3. Фотохимия экстракционных систем, содержащих плутоний и нептуний

В экстракционных системах, содержащих плутоний и нептуний, присутствуют органические вещества, поэтому возникает вероятность восстановления высших форм плутония и нептуния, причем свет может привести также к фотолизу органических соединений. Еще в 1952 г. было замечено, что в процессе экстракции Pu(VI) в водно-гексаноновой системе происходит уменьшение коэффициента распределения во времени. Авторы работы²⁹ предположили, что это связано с фотохимическим восстановлением Pu(VI) до Pu(IV). Осуществлено фотохимическое восстановление микроконцентраций Pu(VI) до Pu(IV) в экстракционных системах нитрат–перхлорат–бензол–теноилтрифторацетон (ТТА) и хлорид–перхлорат–бензол–ТТА,¹⁴ причем в темноте Pu(VI) не восстанавливается. Несколько иные результаты получены для Pu(VI) в растворе ТТА в толуоле ($[ТТА] = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$):³⁰ он медленно, в течение нескольких суток, восстанавливался даже в темноте; при комнатном освещении или облучении видимым светом скорость восстановления резко увеличивалась и становилась пропорциональной интенсивности света. В бензоле Pu(VI) фотохимически восстанавливается медленнее, а в *n*-гептане — быстрее, чем в толуоле. Образующийся Pu(V) восстанавливается дальше до Pu(IV). Связи между диэлектрической проницаемостью растворителей и скоростью фотохимического восстановления плутония обнаружено не было. Изучалось также влияние добавок трибутилфосфата на скорость восстановления Pu(VI) в экстракционных системах, содержащих ТТА.³⁰ Трибутилфосфат усиливает экстракцию и замедляет восстановление Pu(VI) и Pu(V). Авторы работы³⁰ показали, что восстанавливающей способностью обладают продукты фоторазложения ТТА, причем плутоний восстанавливается не только в процессе облучения, но и без него — в предварительно облученном растворе ТТА. Выделить само вещество-восстановитель авторам не удалось. Имеются сообщения и о фотохимическом восстановлении Pu(IV) до Pu(III).^{31, 32} Восстановление Pu(IV) происходит в водной фазе и его скорость растет с увеличением концентрации ионов H^+ . Механизм восстановления, видимо, аналогичен механизму восстановления Pu(VI) и Pu(V).³¹

Способы фотохимического восстановления Pu(IV) запатентованы в США для использования в промышленности.^{33, 34} Фотохимически активным веществом в обоих случаях является не сам плутоний, а уранил. Согласно патенту³³ в органическую фазу, полученную при экстракционной очистке облученного ядерного топлива и содержащую трибутилфосфат, U(VI) и Pu(IV), добавляют трибутилфосфит и H_3PO_4 и облучают УФ-светом. При этом уранил восстанавливается трибутилфосфитом до U(IV), который восстанавливает Pu(IV) до Pu(III). Трибутилфосфит в этом процессе окисляется ураном(VI) до трибутилфосфата и в результате достигается экстракция плутония без введения дополнительных веществ. В патенте³⁴ описано применение гидразина для фотохимического восстановления уранила до U(IV), а последний, в свою очередь, восстанавливает Pu(IV) до Pu(III). Эти реакции используются также для отделения плутония от урана с использованием трибутилфосфатной экстракционной системы.

Таким образом, в рассмотренных экстракционных системах фотохимические реакции связаны с фотолизом добавок — ТТА или уранила, а не с возбуждением самого иона плутония.

Нептуний(VI), как и плутоний(VI), способен восстанавливаться продуктами фотолиза ТТА в экстракционных системах.³⁰ Так, в темноте Np(VI) устойчив в $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе ТТА в толуоле, но при комнатном освещении восстанавливается за несколько часов.

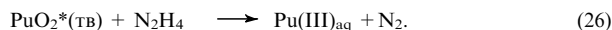
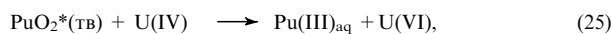
4. Применение фотохимии для извлечения нептуния из облученного ядерного топлива

Фотохимическое образование нептуния(V) в азотнокислых растворах, в том числе и в близких по составу к используемому в пурекс-процессе, может служить основой процесса извлечения нептуния из облученного ядерного топлива.^{35–37} (Этот процесс запатентован в США.³⁸) Таким образом, создается возможность отделять Np(V) от плутония(IV) и урана(VI). Для увеличения интенсивности облучения можно использовать криптон-фторидный эксимерный лазер. Авторы работ^{35–37} готовили для облучения растворы нептуния в азотной кислоте ($[\text{HNO}_3] = 0.75 \div 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) следующим образом: Np(IV) получали восстановлением Np(V) сульфатом железа, а Np(VI) — окислением Np(V) перманганатом калия. При облучении этих растворов излучением криптон-фторидного лазера нептуний(V) образуется даже в присутствии избытка окислителя или восстановителя.^{35, 37} Это позволяет внедрить фотохимический метод в обычный экстракционный процесс, например в пурекс-процесс, без его существенного изменения. Авторы работы³⁹ изучали устойчивость и экстракцию Np(VI), полученного фотохимическим методом в растворе азотной кислоты ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в присутствии мочевины. Показано, что 30%-ный раствор трибутилфосфата в додекане можно использовать для экстракции Np(VI), полученного фотохимическим методом, причем облучение в процессе длительной экстракции улучшает результаты, компенсируя частичное восстановление Np(VI) в органической фазе.

Возможность разделения нептуния и плутония в азотнокислых растворах с помощью фотохимических методов рассматривалась и в работе⁴⁰. При облучении светом ртутной лампы мощностью 150 Вт раствора азотной кислоты ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), содержащего гидразин, Pu(III) окисляется до Pu(IV) более чем на 95%, нептуний остается пятивалентным. Это сочетание является оптимальным для разделения нептуния и плутония экстракцией трибутилфосфатом в додекане.

5. Фотохимическое растворение диоксида плутония

Известная в радиохимии проблема — трудное растворение диоксида плутония — побудила авторов работы⁴¹ попытаться использовать для этого УФ-свет. Растворение проводилось в соляной кислоте в присутствии уранила и гидразина под действием света ртутной лампы. Авторам удалось добиться растворения PuO_2 даже при комнатной температуре. Например, при $[\text{HCl}] = 5$, $[\text{UO}_2^{2+}] = 0.015$ и $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ за 5 ч растворялось 95.6% PuO_2 . При более высокой концентрации соляной кислоты растворение ухудшается. Эффект связывается с возбуждением поверхности PuO_2 , а также с фотохимической генерацией U(IV). Предполагаются следующие реакции:



III. Фотохимия америция

1. Фотохимические реакции америция в бикарбонатно-карбонатных растворах

На возможность проведения фотохимических реакций с участием америция указывалось еще в 1981 г.⁴² При этом отмечалось, что америций, вероятно, будет труднее поддаваться фотолизу, чем нептуний и плутоний. Первое сообщение об использовании фотохимии для изменения валентных состояний америция появилось в 1992 г.⁴³ В работе⁴³ и в

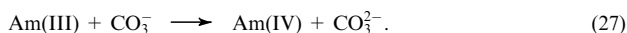
последующих работах^{44–47} авторы исследовали фотохимическое поведение америция в бикарбонатно-карбонатных растворах. Обнаружено, что при облучении УФ-светом ртутной лампы Am(III) в таких растворах может окисляться до Am(IV). Наиболее полный переход Am(III) в Am(IV) (до ~60%) происходит при pH 9–10 и $[\text{CO}_3^{2-}] = 1 \div 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, квантовый выход реакции в этих условиях достигает 0.3. Дальнейшего окисления Am(IV) до Am(V) и Am(VI) не наблюдалось. При pH 11 и более Am(III) не окисляется вообще.⁴⁵ Закономерности фотохимического окисления америция(III) в бикарбонатно-карбонатных растворах в присутствии специально введенных окислителей обсуждаются в работах^{44, 46, 47}.

Используя XeO_3 , ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO^- , BrO_3^- , можно фотохимически окислить америций в бикарбонатно-карбонатных средах как до четырех-, так и до шестивалентного состояния. Квантовые выходы фотохимического окисления Am(III) до Am(IV) в бикарбонатно-карбонатных растворах с pH ~9.9 составляют: для $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — 1.07; для BrO^- — 0.56; для BrO_3^- — 0.20.⁴⁵ Возможность дальнейшего окисления америция зависит главным образом от pH раствора и концентрации карбоната: при pH 9–10 и $[\text{CO}_3^{2-}] > 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ количественно получается Am(IV), при pH 11 и более или при низких концентрациях бикарбонатно-карбонатного раствора образуется Am(VI). Результаты для натриевых и калиевых растворов близки; отличием является лишь возможность получения Am(IV) в концентрированных растворах K_2CO_3 (4 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ и более), тогда как в Na_2CO_3 образуется только Am(VI). Америций(III) фотохимически окисляется до Am(IV) также в бикарбонатно-карбонатных растворах, насыщенных N_2O (см.⁴⁷). Таким образом, можно получить раствор Am(IV) без добавок посторонних веществ. Следует отметить, что до использования фотохимии единственным методом получения Am(IV) в бикарбонатно-карбонатных растворах оставался электрохимический.⁴⁸

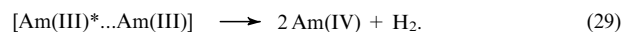
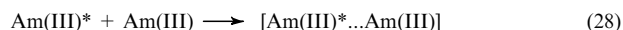
Фотохимически активным в бикарбонатно-карбонатных растворах является и Am(V), который при облучении УФ-светом частично диспропорционирует на Am(IV) и Am(VI), при этом появляются следы Am(III).⁴⁹ В итоге в растворе присутствует смесь различных валентных форм америция, вступающих друг с другом как в фотохимические, так и в темновые реакции. Поэтому количественного образования каких-либо валентных форм не наблюдается. Квантовый выход реакции фотохимического диспропорционирования Am(V) оценивается величиной ~0.003.

2. Механизмы фотохимических реакций америция

Как упоминалось выше, карбонат-ион является фотохимически активной частицей и при фотолизе дает радикал-окислитель CO_3^- и e_{aq}^- (см. уравнение (21)). Это обстоятельство использовалось для окисления плутония(VI)²⁴ и окисления нептуния(VI)²⁷. Окислительный потенциал радикала CO_3^- позволяет ему окислять в бикарбонатно-карбонатных средах также и америций(III)

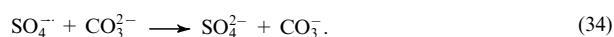
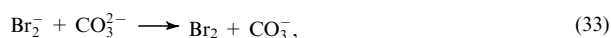


Такая реакция действительно протекает, но она оказывается эффективной только в присутствии N_2O , который реагирует с e_{aq}^- (см. уравнение (22)). В растворах же, не содержащих N_2O или ионов-окислителей, возникают те же затруднения, что и в кислых растворах нептуния и плутония, а именно e_{aq}^- в конечном счете должен восстановить образующийся Am(IV). Поэтому и в данном случае, по мнению авторов работы⁵⁰, окисление Am(III) осуществляется через образование эксимеров. Внутри эксимера происходит окисление Am(III) водой, от него отщепляется молекула H_2 , являющаяся относительно малоактивным восстановителем, и димер распадается на два комплекса Am(IV).



Неполное окисление Am(III) до Am(IV) указывает на протекание и обратной фотохимической реакции — восстановление Am(IV) до Am(III).⁵⁰ Не исключено, что она также идет через стадию образования эксимеров.

Если фотохимическое окисление америция проводить в растворе, содержащем XeO_3 или ионы-окислители — $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO^- , BrO_3^- , то реакция протекает в результате фотолиза последних, например,



После этого следует реакция (27).

3. Фотокаталитические свойства Am(III) в бикарбонатно-карбонатных растворах

Наши последние данные свидетельствуют о том, что Am(III) может служить фотокатализатором окисления Np(IV) и Pu(IV) в бикарбонатно-карбонатных растворах, не содержащих других добавок. Америций(III) сам количественно не окисляется в Am(IV) в таких условиях, однако он катализирует окисление Np(IV) до Np(VI) и Pu(IV) до Pu(VI).^{51, 52} Окисление нептуния и плутония — количественное. Механизм реакции включает промежуточное образование Am(IV) (см. выше) и последующее окисление Np(IV) и Np(V) или Pu(IV) и Pu(V). Без америция фотохимическое окисление Np(IV) или Pu(IV) не наблюдается.

IV. Обратимый перенос заряда в процессах тушения люминесценции америция(III) и кюрия(III)

Известно, что люминесценция многих ионов переменной валентности может тушиться по механизму переноса электрона. Например, люминесценция уранила эффективно тушится многими восстановителями именно по такому механизму. С этого собственно начинается фотохимическое восстановление уранила. Похожей реакцией является и обратимый перенос электрона, приводящий к тушению возбужденных состояний ионов Am(III) и Cm(III). Среди первых четырех трансурановых элементов только ионы этих двух элементов, особенно Cm(III), обладают свойством люминесценции в растворах. В результате способности кюрия и америция переходить в состояние окисления +4 люминесценция Cm(III) и Am(III) в тех случаях, когда вблизи от возбужденного иона ТУЭ находится атом элемента, способного к восстановлению, может тушиться путем переноса заряда. Примерами могут служить комплексы Am(III) и Cm(III) с ненасыщенными поливольфраматными анионами типа $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, в которых люминесценция кюрия существенно ослаблена, а люминесценция америция вообще отсутствует. Это вызвано тушением люминесценции с образованием состояния с переносом заряда Cm(IV)–W(V) или Am(IV)–W(V).

Еще более сильный эффект тушения с переносом заряда наблюдается в комплексах этих же элементов с полимолибдатными анионами: здесь люминесценция отсутствует даже у

кюрия. Вследствие постоянного близкого контакта атомов ТУЭ и W или Мо после снятия возбуждения протекает обратный перенос заряда, в итоге фотохимического окисления америция или кюрия не происходит. Тем не менее не исключено, что можно подобрать условия, в которых удастся провести подобную фотохимическую реакцию. Подчеркнем, что такая реакция должна следовать именно за возбуждением иона ТУЭ, а не быть результатом окисления ТУЭ продуктами фоторазложения введенного окислителя. Мы не будем здесь подробно рассматривать обратимый перенос заряда, а сошлемся на обзор⁵³ по люминесценции ТУЭ, в котором имеется и ряд ссылок на оригинальные работы, где исследовалось тушение люминесценции Am(III) и Cm(III) в результате переноса заряда.

В. Заключение

Проведенный обзор литературы позволяет сделать ряд выводов.

Во-первых, фотохимический метод представляется достаточно перспективным с точки зрения применения в радио-химических производствах, поэтому его продолжают совершенствовать, в том числе путем применения лазеров.

Во-вторых, несмотря на внешнее сходство, следует отметить существенное различие между фото- и радиационной химией. В обоих случаях протекают окислительно-восстановительные процессы, но при радиолизе (будь это γ -кванты, быстрые электроны, или тяжелые частицы) энергия поглощается средой, возбуждаются молекулы и ионы среды. При фотолизе же поступающая в систему энергия поглощается преимущественно растворенным веществом. Конечные молекулярные продукты при радиолизе и при фотолизе водных растворов могут быть одни и те же: H_2O , H_2O_2 , H_2 . Однако при радиолизе они образуются в результате процессов рекомбинации e_{aq}^- , H , OH , H^+ , OH^- в треках, а при фотолизе — при взаимодействии возбужденных молекул со средой. Некоторые возбужденные вещества распадаются, давая радикалы, подобно тому, как это имеет место при термическом возбуждении (например, распад ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, молекул H_2O_2 и т.д.).

В-третьих, вопрос о механизмах фотохимических реакций в растворах без добавок окислителей или восстановителей остается открытым. Мы склоняемся к тому, что предложенные в литературе механизмы не могут приводить к протеканию наблюдаемых реакций, и считаем, что объяснить полученные результаты можно образованием эксимеров. Однако это предположение требует экспериментальной проверки.

Наконец, в-четвертых, фотохимия трансурановых элементов изучалась пока лишь в кислых и карбонатных растворах нептуния и плутония, карбонатных растворах америция и немного в экстракционных системах, содержащих плутоний. Таким образом, возможности фотохимии ТУЭ по-настоящему еще не раскрыты и работы с другими средами, в том числе нейтральными, щелочными, комплексообразующими и т.д., могут дать очень интересные результаты.

Литература

1. Е.Рабинович, Р.Белфорд. *Спектроскопия и фотохимия соединений уранила*. Атомиздат, Москва, 1968
2. H.D.Burrows, T.J.Kemp. *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 139 (1974)
3. A.J.Zielen, J.C.Sullivan, D.Cohen. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 378 (1958)
4. A.S.G.Mazumdar, C.K.Sivaramakrishnan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2423 (1965)
5. П.Н.Палей, А.А.Немодрук, Е.В.Безрогова. *Радиохимия*, **11**, 300 (1969)

6. Duan Yunfu, Zhang Xianye, Zhou Zhihong, Hu Jinxin, Lin Shuyen. *J. Nucl. Radiochem.*, **9**, 200 (1987); *РЖХим*, 1988, 7Б4506
7. А.А.Немодрук, Е.В.Безрогова, С.А.Иванова, Ю.П.Новиков. *Журн. анал. химии*, **27**, 2414 (1972)
8. L.M.Toth, H.A.Friedman. *Radiochim. Acta*, **27**, 173 (1980)
9. В.Я.Галкин, С.В.Крутицкий, Л.Н.Лазарев, К.Я.Мишин, В.Н.Романовский. *Радиохимия*, **27**, 494 (1985)
10. J.F.Wogner. In *12^{emes} Journees des Actinides*. Institute of Nuclear Physics, Orsay, 1982. P.64
11. H.A.Friedman, L.M.Toth. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1611 (1981)
12. T.Fukasawa, F.Kawamura. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **28**, 27 (1991)
13. J.T.Bell, H.A.Friedman. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 831 (1976)
14. H.A.Friedman, L.M.Toth, J.T.Bell. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 123 (1977)
15. J.T.Bell, L.M.Toth, H.A.Friedman. In *Plutonium Chemistry*. (Eds W.T.Carnall, G.R.Choppin). *ASC Symp. Ser.* N 216. American Chemical Society, Washington, D.C., 1983. P.263
16. А.А.Немодрук, Е.В.Безрогова, С.А.Иванова, Ю.П.Новиков. *Журн. анал. химии*, **27**, 73 (1972)
17. H.A.Friedman, L.M.Toth, M.M.Osborne. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1339 (1979)
18. J.M.Cleveland, G.J.Werkema. *Nature*, **215**, 732 (1967)
19. А.А.Немодрук, Е.В.Безрогова, С.А.Иванова, Ю.П.Новиков. *Журн. анал. химии*, **27**, 1270 (1972)
20. J.T.Bell, L.M.Toth. *Radiochim. Acta*, **25**, 225 (1978)
21. А.А.Немодрук, Е.В.Безрогова, С.А.Иванова, Ю.П.Новиков. *Журн. анал. химии*, **28**, 379 (1973)
22. Yu.P.Novikov. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **21**, 519 (1974)
23. В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **16**, 468 (1982)
24. R.D.Saini, P.K.Bhattacharyya. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 189 (1986)
25. P.K.Bhattacharyya, R.D.Saini. *Micro-second Flash Photolysis Apparatus for Actinide Transient Chemistry*. Bhabha Atomic Research Center, Bombay, 1974
26. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, **20** (1989)
27. В.П.Шилов, Е.С.Степанова, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **22**, 53 (1980)
28. Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, М.П.Мефодьева, В.П.Шилов, В.Ф.Перетрухин, В.И.Спицын. *Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция*. Наука, Москва, 1977
29. L.L.Burger, I.M. Rehn, C.M.Slansky. *USAEC Rep.*, HW-19949 (1952) (цит. по [13])
30. G.R.Choppin, A.Saito. *Radiochim. Acta*, **35**, 149 (1984)
31. S.K.Nayak, R.P.R.Vasudeva, C.K.Mathews. In *Radiochemistry and Radiation Chemistry Symposium (Kanpur, 1985)*. Bombay, 1986, P.492; *РЖХим.*, 12Б4351 (1987)
32. P.R.Natarayan. *Lanthanide & Actinide Res.*, **2**, 139 (1988)
33. Пат.3620687 США; *РЖХим.*, 18Л17П (1972)
34. Пат.4131527 США; *РЖХим.*, 16Л6П (1979)
35. J.Enokida, A.Suzuki, R.Kiyose. *World Congress on III Chemistry Engineering. V. 1. (Tokyo, Sept. 1986)*. Tokyo. P.700
36. J.Enokida, A.Suzuki, R.Kiyose. *Annu. Rep. Eng. Res. Inst. Fac. Eng. Univ. Tokyo*, **45**, 113 (1986)
37. J.Enokida, A.Suzuki. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**, 770 (1989)
38. H.A.Friedman, L.M.Toth. *Photo-reduction Process for Separating Neptunium from a TBP Solution Containing Uranium, Plutonium and Neptunium*. Patent Appl., Oct. 1980. (цит. по [11])
39. T.Fukasawa, T.Ikeda, F.Kawamura. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 73 (1991)
40. Y.Wada, T.Goibuchi, K.Morimoto, H.Tomiyasu. In *Actinides'93. International Conference, Final Program and Abstracts*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, N.M., 1993. P.14
41. B.S.Panigrahi, T.G.Srinivasan, Rao P.R.Vasudeva. *Radiochim. Acta*, **50**, 205 (1990)
42. H.A.Friedman. *Energy Res.*, **6**, 5154 (1981)
43. А.Б.Юсов, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **34**, 21 (1992)
44. В.П.Шилов, А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **35**, 38 (1993)
45. А.Б.Юсов, В.П.Шилов. *Mendelev Comm.*, **83** (1993)
46. А.Б.Юсов, В.П.Шилов. *Радиохимия*, **35**, 38 (1993)
47. В.П.Шилов, А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **35**, 61 (1993)
48. D.E.Hobart, K.Samhoun, J.R.Peterson. *Radiochim. Acta*, **31**, 139 (1982)
49. А.Б.Юсов, В.П.Шилов. *Химия высоких энергий*, **29** (1995), в печати

50. В.П.Шилов, А.Б.Юсов. *Химия высоких энергий*, **29**, 378 (1995)
51. В.П.Шилов, А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **37** (1995), в печати
52. В.П.Шилов, Л.Н.Астафурова, А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **37** (1995), в печати
53. А.Б.Юсов. *Радиохимия*, **35**, 3 (1993)

PHOTOCHEMISTRY OF TRANSURANIUM ELEMENTS IN SOLUTION

A.B.Yusov, V.P.Shilov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)335-1778

Literature data on the photochemical reactions of neptunium, plutonium and americium in HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , and Na_2CO_3 solutions and some extractive systems are summarized. The consideration of mechanisms of photochemical reactions proposed in literature showed that these mechanisms could not explain the proceeding of photochemical reactions in solutions in the absence of oxidants or reductants. The possibilities of practical using of photochemistry to nuclear fuel reprocessing are discussed.

Bibliography — 53 references.

Received 31th May 1995