

# Радиационная химия водных растворов актинидов

А.К.Пикаев, В.П.Шилов, А.В.Гоголев

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

Обобщены данные о радиолитических превращениях ионов урана, нептуния, плутония, америция, кюрия и транскюриевых элементов в водных растворах. Проанализированы результаты исследований кинетики быстрых реакций этих ионов с первичными продуктами радиолитического распада воды (гидратированным электроном  $e_{aq}^-$ , радикалами  $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $O_2\cdot^-$  и  $H_2O_2$ ), многими неорганическими ( $Cl_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $O_3^-$  и т.п.) и органическими свободными радикалами. Обсужден механизм  $\gamma$ - и  $\alpha$ -радиолитического распада растворов ионов актинидов. Библиография — 183 ссылки.

## Оглавление

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                     | 845 |
| II. Общие сведения о механизме радиолитического распада воды    | 846 |
| III. Реакционная способность ионов актинидов в водных растворах | 846 |
| IV. Уран                                                        | 855 |
| V. Нептуний                                                     | 857 |
| VI. Плутоний                                                    | 860 |
| VII. Америций                                                   | 866 |
| VIII. Другие актиниды                                           | 869 |
| IX. Заключение                                                  | 871 |

## I. Введение

Водные растворы актинидов широко используются в атомной энергетике и радиохимической промышленности. В-первых, многие системы, предназначенные для переработки ядерных материалов, представляют собой водные растворы. Если последние высокорadioактивны, то ионы актинидов могут претерпевать разнообразные радиолитические превращения под действием излучения присутствующих радионуклидов. Это, естественно, может оказать заметное влияние на технологические процессы.

Во-вторых, ионы актинидов содержатся в радиоактивных отходах (включая высокорadioактивные жидкие отходы). Очевидно, знание закономерностей радиационно-химических процессов с участием рассматриваемых ионов необходимо для правильного решения проблем длительного хранения и захоронения указанных отходов: при хранении жидких отходов в банках, при захоронении таких отходов в глубокие геологические формации, при разработке технологии и проведении выделения  $\alpha$ -нуклидов из отходов, при растворении осадков, содержащих плутоний, и т.д.

В-третьих, при авариях на объектах атомной энергетики возможно попадание радионуклидов (осколочных элемен-

тов, плутония и т.п.) в воду, и в местах их концентрирования могут происходить радиолитические превращения ионов актинидов. Такие превращения могут отразиться на поведении актинидов в окружающей среде, что следует учитывать при осуществлении радиоэкологических исследований.

Для ионов актинидов характерно разнообразие валентных состояний в водных растворах (например, от двух до семи для америция), поэтому можно исследовать широкий спектр радиационно-химических окислительно-восстановительных реакций.

Радиационная химия водных растворов ионов актинидов начала развиваться с середины 1940-х годов, почти сразу же после открытия плутония.<sup>1</sup> Первоначально изучался радиолитический распад водных растворов ионов этого элемента под действием собственного  $\alpha$ -излучения, а затем и под действием внешнего ионизирующего излучения (рентгеновских лучей). Несколько позднее были выполнены первые работы по радиационной химии водных растворов ионов америция, урана, нептуния (см., например,<sup>1</sup>). Следует подчеркнуть, что в большинстве работ лишь качественно фиксировалось наличие того или иного радиолитического превращения. Механизм таких превращений стал исследоваться, начиная с 1960-х годов. Значительные успехи в этом направлении были достигнуты с помощью метода импульсного радиолитического распада с быстрой регистрацией короткоживущих частиц (подробно метод изложен в монографиях<sup>2,3</sup>). Полученные результаты (по состоянию на начало 1980 г.) обобщены в работе<sup>1</sup>.

Настоящая статья представляет собой обзор современного состояния радиационной химии водных растворов актинидов. Она написана в значительной степени на основе данных, опубликованных в последние 15 лет. Результаты исследований, выполненных до 1980 г., рассмотрены в монографиях<sup>1,4</sup> и справочнике<sup>5</sup>. Однако в ряде случаев для полноты изложения обсуждены и более ранние публикации. Это вызвано необходимостью иной интерпретации резуль-

А.К.Пикаев. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией радиационной химии ИФХ РАН.

В.П.Шилов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон (095)330 – 4170.

А.В.Гоголев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института.

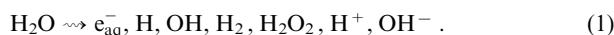
Область научных интересов авторов: радиационная химия и радиационная технология, радиохимия.

Дата поступления 6 сентября 1996 г.

татов, изложенных в них, в связи с появлением новой информации. Кроме того, подробно проанализирован имеющийся литературный материал о радиолизе азотнокислых растворов актинидов, что обусловлено в первую очередь практической важностью этих систем.

## II. Общие сведения о механизме радиолиза воды

В радиационной химии исследования водных растворов (в том числе растворов актинидов) базируются на следующих представлениях о механизме радиолиза воды.<sup>1,6</sup> Первичными продуктами радиолиза воды являются гидратированный электрон  $e_{aq}^-$ , атом водорода, радикал  $OH$  (его диссоциированная форма — ион-радикал  $O^-$ ), молекулярный водород  $H_2$ , перекись водорода  $H_2O_2$  (ее диссоциированные формы —  $HO_2^-$  и  $O_2^{2-}$ ), ионы  $H_{aq}^+$  и  $OH^-$ . Это можно записать в следующем виде:



Радикальные продукты радиолиза ( $e_{aq}^-$ ,  $H$  и  $OH$ ), а также перекись водорода принимают участие в различных реакциях с растворенными веществами (в том числе, очевидно, и с ионами актинидов), обуславливая разнообразные радиолитические превращения последних.<sup>†</sup>

В разбавленных водных растворах (при концентрациях растворенных веществ до  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) радиационно-химические выходы указанных первичных продуктов радиолиза воды практически не зависят от концентрации раствора. Их величины для  $\gamma$ -излучения и быстрых электронов представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Радиационно-химические выходы продуктов<sup>a</sup> (молекула  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ ) радиолиза воды под действием  $\gamma$ -лучей  $^{60}Co$  и быстрых электронов с энергией 1 МэВ и выше.<sup>1,6</sup>

| pH    | $G_{e_{aq}^-}$ | $G_H$ | $G_{OH}$ | $G_{H_2}$ | $G_{H_2O_2}$ | $G_{H_{aq}^+}$ | $G_{OH^-}$ |
|-------|----------------|-------|----------|-----------|--------------|----------------|------------|
| 0–2   | 3.05           | 0.6   | 2.95     | 0.45      | 0.8          | —              | —          |
| 4–9   | 2.8–2.9        | 0.6   | 2.8–2.9  | 0.45      | 0.75         | 3.3–3.4        | 0.5–0.6    |
| 12–13 | 3.05           | 0.55  | 2.9      | 0.4       | 0.75         | —              | —          |

<sup>a</sup> При радиолизе воды образуются также атомы кислорода, однако их выходы пренебрежимо малы.

В концентрированных растворах рассматриваемые выходы зависят от концентрации, поскольку растворенное вещество может реагировать с первичными продуктами в «шпорах» и треках. Кроме того, в таких растворах становится заметным «прямое» действие ионизирующего излучения на вещество. Не исключено также вовлечение возбужденных молекул воды в радиолитические превращения.

Актиниды излучают  $\alpha$ -частицы с энергией 5–6 МэВ, которые при прохождении через вещество (в том числе через воду) образуют цилиндрические треки с высокой концентрацией первичных продуктов радиолиза. Это приводит к значительному изменению выходов последних по сравнению с выходами, имеющими место при  $\gamma$ -облучении и облучении быстрыми электронами. Выходы продуктов под действием  $\alpha$ -частиц, испускаемых актинидами, не определялись. Они измерены для  $\alpha$ -частиц  $^{210}Po$  с энергией 5.3 МэВ (табл. 2). В таблицу включены также выходы под действием  $\alpha$ -частиц с

<sup>†</sup> В обзоре радиационно-химические выходы первичных продуктов радиолиза воды обозначены буквой  $G$  с указанием продукта в нижнем индексе (например,  $G_{e_{aq}^-}$ ); общий выход (с учетом вторичных реакций) продукта обозначен буквой  $G$  с указанием данного продукта в круглых скобках; выход убыли продукта, например  $U(IV)$ , обозначен как  $G[-U(IV)]$ , а выход его образования — как  $G[U(IV)]$ .

**Таблица 2.** Выходы первичных продуктов радиолиза воды под действием  $\alpha$ -частиц.

| Энергия, МэВ | Среда <sup>a</sup>             |     | $G_{e_{aq}^-} + G_H$ |  | $G_{OH}$ | $G_{H_2}$ | $G_{H_2O_2}$ | $G_{HO_2^-}$ | Ссылки |
|--------------|--------------------------------|-----|----------------------|--|----------|-----------|--------------|--------------|--------|
|              | I                              | II  |                      |  |          |           |              |              |        |
| 5.3          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.4 | 0.55                 |  | 0.35     | 1.4       | 1.3          | 0.2          | 7      |
| 6.4          |                                | (7) | —                    |  | 0.4      | —         | 0.95         | 0.085        | 8      |

<sup>a</sup> Здесь и в остальных таблицах приняты следующие обозначения: I — водный раствор; II — концентрация раствора в моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; число в скобках — значение pH среды.

энергией 6.4 МэВ. Сравнение данных, представленных в табл. 1 и 2, показывает, что для  $\alpha$ -частиц характерно уменьшение выходов радикальных продуктов радиолиза воды и увеличение выходов молекулярных продуктов. Другая особенность — образование радикалов  $HO_2$  (диссоциированная форма —  $O_2^-$ ) в качестве первичного продукта с относительно большими выходами.

При достаточно большой концентрации актинидов в растворе интенсивность  $\alpha$ -излучения довольно высокая. Это может привести к радиолитическим превращениям растворенных веществ (в том числе и актинидов). Радиолиз актинидов под действием собственного  $\alpha$ -излучения называется автордиолизом.

## III. Реакционная способность ионов актинидов в водных растворах

Радиационно-химические процессы в растворах с участием ионов актинидов включают их взаимодействие с первичными продуктами радиолиза воды, с неорганическими и органическими свободными радикалами, образовавшимися при радиолизе, а также реакции ионов актинидов в неустойчивых состояниях окисления (продуктов радиолитического окисления или восстановления) со стабильными веществами, присутствующими в растворе. Для измерения констант скоростей таких процессов использовались различные методы.<sup>9–13</sup> Наиболее часто — метод импульсного радиолиза со спектрофотометрической регистрацией короткоживущих частиц. В некоторых случаях применялась кондуктометрическая регистрация. Иногда константы скорости оценивались при компьютерном моделировании радиолитических процессов.

### 1. Реакционная способность ионов актинидов относительно первичных продуктов радиолиза воды

Кинетика реакций ионов актинидов с первичными продуктами радиолиза воды изучалась во многих работах. Определены константы скорости взаимодействия ионов урана, нептуния, плутония, америция, берклия и калифорния с гидратированным электроном, радикалами  $H$ ,  $OH$  и  $O^-$ , перекисью водорода.

#### а. Реакции с гидратированным электроном

Константы скорости реакций ионов актинидов с  $e_{aq}^-$  в кислой, близкой к нейтральной, карбонатной и щелочной средах приведены в табл. 3. Реакции гидратированного электрона с четырех-, пяти-, шести- и семивалентными актинидами (An) имеют высокие константы скорости (от  $\sim 2 \cdot 10^9$  до  $\sim 1 \cdot 10^{11}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ ). Большая часть реакций характеризуется скоростью, контролируемой диффузией. При этом, как и для других диффузионно-контролируемых реакций, не наблюдается какой-либо корреляции между величинами констант и окислительно-восстановительными потенциалами  $E^\circ$  соответствующих пар ионов актинидов, хотя край-

Таблица 3. Константы скорости реакций ионов актинидов с гидратированным электроном.

| Актинид                              | Среда                                                         |              | $k \cdot 10^{-10}$ ,<br>л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки | Актинид                  | Среда                          |             | $k \cdot 10^{-10}$ ,<br>л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------|-------------|
|                                      | I                                                             | II           |                                                                  |             |                          | I                              | II          |                                                                  |             |
| Th <sup>4+</sup>                     | Слабокис-<br>лый раствор                                      | —            | 1.9                                                              | 14          | Np(VI)                   | OH <sup>-</sup>                | 5.0         | 2.0                                                              | 24, 25      |
|                                      | HClO <sub>4</sub>                                             | 0.01         | < 0.01                                                           | 15          |                          | OH <sup>-</sup>                | 7.5         | 1.1                                                              | 24, 25      |
| ThSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>      | Слабокис-<br>лый раствор                                      | —            | 1.1                                                              | 14          |                          | OH <sup>-</sup>                | 10.0        | 0.83                                                             | 24, 25      |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             |                          | OH <sup>-</sup>                | 12.5        | 0.68                                                             | 24, 25      |
| U(VI)                                | Кислый<br>раствор                                             | —            | 7.4                                                              | 16          | Np(V)                    | —                              | (5.3)       | 1.97                                                             | 17          |
|                                      | —                                                             | (5.3)        | 1.73                                                             | 17          |                          | —                              | (6.1)       | 2.13                                                             | 17          |
|                                      | —                                                             | (6.8)        | 1.25                                                             | 17          | Np(V), кар-<br>бонатный  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 0.1         | 0.25                                                             | 27          |
|                                      | —                                                             | (2.9)        | 1.7–7.4                                                          | 18, 19      | комплекс                 | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 1.0         | 0.20                                                             | 27          |
|                                      | —                                                             | (9.6)        | 0.45                                                             | 18          | Np(V)                    | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 5.0         | 0.19                                                             | 27          |
|                                      | Искусствен-<br>ная морская<br>вода                            | —            | 2.12                                                             | 20          |                          | OH <sup>-</sup>                | 1.0         | 0.50                                                             | 24, 25      |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             |                          | OH <sup>-</sup>                | 2.0         | 0.61                                                             | 24, 25      |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             |                          | OH <sup>-</sup>                | 5.0         | 0.59                                                             | 24, 25      |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             |                          | OH <sup>-</sup>                | 7.5         | 0.31                                                             | 24, 25      |
| U(VI), ком-<br>плекс с               | IMDA                                                          | 0.01, (10.5) | 1.93                                                             | 20          | Np(IV)                   | HClO <sub>4</sub>              | 0.023       | 6.3                                                              | 15          |
|                                      | IMDA                                                          | 0.05, (8.0)  | 3.87                                                             | 20          |                          | HClO <sub>4</sub>              | 0.038       | 6.3                                                              | 15          |
| IMDA                                 | IMDA                                                          | 0.25, (8.0)  | 3.10                                                             | 20          |                          | HClO <sub>4</sub>              | 0.055       | 6.0                                                              | 15          |
| U(VI), ком-<br>плекс с               | NTA                                                           | 0.01, (9.0)  | 1.67                                                             | 20          |                          | HClO <sub>4</sub>              | 0.91        | 6.5                                                              | 15          |
|                                      | NTA                                                           | 0.05, (9.5)  | 1.90                                                             | 20          |                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.042       | 7.0                                                              | 15          |
| NTA                                  | NTA                                                           | 0.25, (9.0)  | 2.41                                                             | 20          |                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.06        | 6.1                                                              | 15          |
| U(VI), окса-<br>латный<br>комплекс   | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                   | 0.01, (5.0)  | 2.75                                                             | 20          |                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.68        | 5.8                                                              | 15          |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             | Np(IV), кар-<br>бонатный | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 0.1         | 0.5                                                              | 27          |
| U(VI), кар-<br>бонатный<br>комплекс  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | 0.01, (11.4) | 1.32                                                             | 20          | комплекс                 | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 1.0         | 0.4                                                              | 27          |
|                                      | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | 0.05         | 1.18                                                             | 21          |                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 4.3         | 0.4                                                              | 27          |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             |                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 6.0         | 0.3                                                              | 29          |
| U(IV)                                | HClO <sub>4</sub>                                             | 0.05         | 6.8                                                              | 22          | Pu(VII)                  | OH <sup>-</sup>                | 1.0         | 3.5                                                              | 24          |
|                                      | HClO <sub>4</sub>                                             | 0.1          | 6.5                                                              | 22, 23      |                          | OH <sup>-</sup>                | 2.0         | 4.2                                                              | 24          |
|                                      | HClO <sub>4</sub>                                             | 1.0          | 10.0                                                             | 22          |                          | OH <sup>-</sup>                | 5.0         | 2.3                                                              | 24          |
|                                      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 0.68         | 5.8                                                              | 15          |                          | OH <sup>-</sup>                | 7.5         | 2.0                                                              | 24          |
| Np(VII)                              | OH <sup>-</sup>                                               | 0.1          | 2.9                                                              | 24, 25      | Pu(VI)                   | —                              | (5.6)       | 6.44                                                             | 17          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 0.5          | 3.2                                                              | 24, 25      |                          | —                              | (6.1)       | 5.76                                                             | 17          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 1.0          | 2.0                                                              | 24, 25      | Pu(VI), кар-<br>бонатный | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 0.05        | 2.28                                                             | 21          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 2.0          | 2.1                                                              | 24, 25      | комплекс                 | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 0.1         | 2.3                                                              | 27          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 5.0          | 1.7                                                              | 24, 25      |                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 1.0         | 1.4                                                              | 27          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 7.5          | 1.3                                                              | 24, 25      |                          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 5.0         | 0.68                                                             | 27          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 10.0         | 0.88                                                             | 24, 25      | Pu(VI)                   | OH <sup>-</sup>                | 2.0         | 1.9                                                              | 24          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 12.5         | 0.7                                                              | 24, 25      |                          | OH <sup>-</sup>                | 5.0         | 2.0                                                              | 24          |
| Np(VI)                               | —                                                             | (5.3)        | 6.32                                                             | 17          |                          | OH <sup>-</sup>                | 7.5         | 0.66                                                             | 24          |
|                                      | —                                                             | (5.8)        | 5.43                                                             | 17          | Pu(IV)                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.018–0.033 | 3.3                                                              | 15          |
|                                      | —                                                             | (2.5)        | 10.0                                                             | 26          |                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.078       | 12                                                               | 15          |
| NpO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>     | —                                                             | —            | 2.9                                                              | 26          | Pu(IV), кар-<br>бонатный | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | 6.0         | 0.3                                                              | 29          |
| Np(VI), кар-<br>бонатный<br>комплекс | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | 0.05         | 2.34                                                             | 21          | комплекс                 |                                |             |                                                                  |             |
|                                      | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | 0.1          | 1.9                                                              | 27          | Am(VI)                   | LiClO <sub>4</sub>             | 0.11, (5.3) | 3.11                                                             | 30          |
|                                      | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 0.5 + 0.5    | 1.8                                                              | 27          |                          | LiClO <sub>4</sub>             | 0.11, (6.0) | 3.9                                                              | 30          |
|                                      |                                                               |              |                                                                  |             |                          | LiClO <sub>4</sub>             | 0.11, (5.2) | 2.8                                                              | 30          |
|                                      | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | 1.0          | 1.2                                                              | 27          | Am(V)                    | LiClO <sub>4</sub>             | 0.11, (6.0) | 3.18                                                             | 30          |
|                                      | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                 | 5.0          | 0.62                                                             | 27          |                          | LiClO <sub>4</sub>             | 0.11, (5.8) | 2.45 · 10 <sup>-2</sup>                                          | 30          |
| Np(VI)                               | OH <sup>-</sup>                                               | 0.5          | 2.3                                                              | 24, 25      | Am(III)                  | —                              | (~ 6.0)     | ~ 3 · 10 <sup>-2</sup>                                           | 31          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 1.0          | 1.3                                                              | 24, 25      | Bk(III)                  | —                              | (5.0)       | 1.12 · 10 <sup>-1</sup>                                          | 32          |
|                                      | OH <sup>-</sup>                                               | 2.0          | 1.2                                                              | 24, 25      | Cf(III)                  | —                              | (5.1–5.3)   | ≥ 3 · 10 <sup>-1</sup>                                           | 33          |

Примечание. Приняты следующие обозначения: IMDA — иминодиацетат, NTA — нитрилтриацетат.

ние значения  $E^\circ$  различаются на ~2 В, а у пары U(IV)/U(III) окислительно-восстановительный потенциал равен -0.6 В (см.<sup>21, 34–39</sup>). Заметный сдвиг потенциала в отрицательную сторону в случае Th(IV) и Am(III) приводит к уменьшению константы.

Скорость реакции «нечувствительна» к изменению формального заряда и числа молекул воды в экваториальной плоскости иона актинида. Это видно на примере комплексных ионов шестивалентного урана:<sup>20</sup> UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>OH<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>(IMDA), UO<sub>2</sub>(NTA)<sup>-</sup>, UO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>,

UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. Для всех этих ионов константы скорости различаются незначительно.

Уменьшение зарядов ионов четырехвалентных актинидов в сернокислых растворах также не оказывает значительного влияния на величину константы. Возможно, образование AnSO<sub>4</sub><sup>2+</sup> не сопровождается увеличением электронной плотности на орбиталях иона актинида, принимающего электрон.

В работе<sup>28</sup> механизм восстановления ионов пятивалентного нептуния гидратированными электронами в слабокис-

лой среде был исследован с помощью метода импульсного радиолиза с кондуктометрической регистрацией короткоживущих частиц. Получены данные, свидетельствующие о том, что при pH 3.6–5.8 восстановление  $\text{NpO}_2^+$  до  $\text{Np}(\text{OH})_3^{2+}$  протекает через промежуточные стадии образования  $\text{NpO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3^+$  и  $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$ . При этом константа скорости превращения  $\text{NpO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  составляет  $1.5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ , а константы скорости протонирования  $\text{Np}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3^+$  и  $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$  равны соответственно  $3.75 \cdot 10^{10}$ ,  $4.0 \cdot 10^{10}$  и  $4.28 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В рассматриваемой работе были определены также величины  $pK$  равновесий между  $\text{NpO}_2\text{OH}$  и  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{Np}(\text{OH})_3^{3+}$ . Они составили соответственно 8.7 и 4.5.

При восстановлении  $\text{Np}(\text{V})$  до  $\text{Np}(\text{IV})$  меняется структура иона нептуния (от  $\text{NpO}_2^+$  до  $\text{Np}^{4+}$ ), что может существенно затруднить протекание реакции. Тем не менее ее скорость в кислой среде близка к диффузионному пределу. Поэтому предположено,<sup>28</sup> что процесс передачи электрона в рассматриваемой реакции неадиабатический и происходит с образованием  $\text{Np}(\text{IV})$  в электронно-возбужденном состоянии в качестве промежуточного продукта, имеющего «неподходящую» координационную конфигурацию. Затем происходит перегруппировка этой конфигурации в конфигурацию, соответствующую гидролизованному иону четырехвалентного нептуния.

Скорость реакций  $e_{\text{aq}}^-$  с четырехвалентными ураном, нептунием и плутонием в кислой среде и с семивалентными нептунием и плутонием в щелочных растворах, скорее всего, выше диффузионного предела. Это обусловлено туннельным механизмом рассматриваемых реакций (подробную информацию о туннельном механизме реакций  $e_{\text{aq}}^-$  можно найти в монографии<sup>40</sup>).

В карбонатной среде константы скорости реакций гидратированного электрона с  $\text{An}(\text{VI})$  мало зависят от концентрации карбонат-ионов. Сделан вывод о том, что лимитирующей стадией реакции является диффузия реагирующих частиц.<sup>27</sup> Было также предположено, что состав комплексных ионов  $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  не изменяется в исследованных интервалах концентрации карбонат-ионов. Поэтому варьирование последней оказывает влияние на скорость только в той мере, в какой меняется вязкость среды.

Константа скорости для  $\text{Np}(\text{V})$  примерно на порядок меньше константы для  $\text{Np}(\text{VI})$ . Эта особенность связана с тем, что переход  $\text{Np}(\text{V})$  в  $\text{Np}(\text{IV})$  сопровождается перестройкой структуры.<sup>27</sup> Влияние концентрации карбонат-ионов на скорость реакции мало и в случае  $\text{Np}(\text{V})$ . Отмечено,<sup>27</sup> что и здесь определяющим фактором является диффузия ионов. Реакция  $e_{\text{aq}}^-$  с  $\text{Np}(\text{IV})$  протекает быстрее, чем соответствующая реакция с  $\text{Np}(\text{V})$ . Это объясняется тем, что  $\text{Np}(\text{IV})$  превращается в  $\text{Np}(\text{III})$  без изменения структуры.

Для разбавленных щелочных растворов константы скорости реакций актинидов с гидратированным электроном мало отличаются от констант таких реакций в слабокислых растворах. Скорость реакций заметно снижается при  $[\text{OH}^-] \geq 7.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Указаны<sup>24</sup> несколько возможных причин уменьшения скорости реакций в высококонцентрированных растворах щелочей: увеличение вязкости таких растворов, захват электронов в более глубоких ловушках, образование пар типа  $\text{M}^+ \dots e_{\text{aq}}^-$  ( $\text{M}^+$  — катион щелочного металла), изменение коэффициентов активности ионов при высокой ионной силе раствора.

## 6. Реакции с атомом водорода

Реакции ионов актинидов с атомами водорода играют важную роль в кислых растворах. В таких растворах гидратированный электрон вследствие взаимодействия с  $\text{H}^+$  превращается в атом Н. Скорость этой реакции высокая,  $k = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для растворов с pH 2.1–6 (см. 5). Взаимодействие иона актинида с  $e_{\text{aq}}^-$  в кислой среде возможно

**Таблица 4.** Константы скорости восстановления ионов актинидов атомами Н в водных растворах

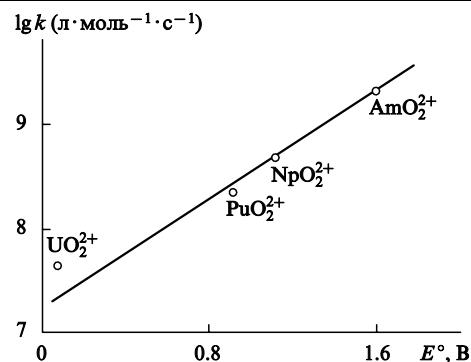
| Актинид | Среда                     |       | $k \cdot 10^{-6},$<br>$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Ссыл-<br>ки |
|---------|---------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------|
|         | I                         | II    |                                                                             |             |
| U(VI)   | $\text{HClO}_4$           | 1.0   | 45                                                                          | 41          |
|         | $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 0.5   | 7                                                                           | 42          |
| U(IV)   | $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 1.0   | < 1                                                                         | 42          |
| Np(VI)  | $\text{HClO}_4$           | 1.0   | 400                                                                         | 42          |
|         | —                         | (1.0) | < 1                                                                         | 26          |
| Np(V)   | $\text{HClO}_4$           | 1.0   | < 5                                                                         | 41          |
| Np(IV)  | $\text{HClO}_4$           | 0.9   | < 1                                                                         | 42          |
| Pu(VI)  | $\text{HClO}_4$           | 1.0   | 200                                                                         | 42          |
| Pu(IV)  | $\text{HClO}_4$           | 3.0   | 17                                                                          | 42          |
|         | $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 0.6   | 45                                                                          | 42          |
|         | $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 1.6   | 61                                                                          | 42          |
| Am(VI)  | Хлорнокис-<br>лый раствор | —     | 1600                                                                        | 43          |
| Am(V)   | $\text{HClO}_4$           | 1.0   | 200                                                                         | 43          |

при условии, что произведение константы скорости реакции иона актинида с гидратированным электроном на концентрацию актинида сопоставимо с произведением константы скорости реакции  $e_{\text{aq}}^-$  с  $\text{H}^+$  на концентрацию последнего. В нейтральной среде реакции атомов Н менее важны, поскольку роль реакции  $e_{\text{aq}}^-$  с  $\text{H}^+$  мала, а радиационно-химический выход Н составляет ~20% от выхода  $e_{\text{aq}}^-$  (см. табл. 1). В щелочной среде реакции с участием Н практически не наблюдаются, поскольку имеет место его превращение в гидратированный электрон в реакции с  $\text{OH}^-$ .

Константы скорости реакций  $\text{An}(\text{VI})$ ,  $\text{An}(\text{V})$  и  $\text{An}(\text{IV})$  с Н значительно ниже констант скорости соответствующих реакций с гидратированным электроном. Это видно из сравнения данных, представленных в табл. 3 и 4.

Указанное различие можно объяснить тем, что окислительно-восстановительный потенциал атома Н (–2.3 В) менее отрицательный, чем окислительно-восстановительный потенциал  $e_{\text{aq}}^-$  (–2.87 В).<sup>6</sup> Не последнюю роль играет и различие в механизме реакций. Механизм взаимодействия  $e_{\text{aq}}^-$  с любым ионом представляет собой перенос электрона. Реакции атомов Н, по-видимому, протекают с участием воды в гидратной оболочке иона. Не исключено, что первой стадией процесса является внедрение Н в молекулу воды и образование  $\text{H}_3\text{O}^+$ , затем происходит передача электрона от  $\text{H}_3\text{O}^+$  к центральному иону.

Зависимости логарифмов констант скорости реакций Н со всеми исследованными ионами  $\text{AnO}_2^{2+}$  от окислительно-восстановительных потенциалов пар  $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$  (или от свободной энергии реакции) близки к линейным (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость констант скорости реакций атомов Н с актинидными ионами в  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HClO}_4$  от окислительно-восстановительных потенциалов пар  $\text{AnO}_2^{2+}/\text{AnO}_2^+$ .

**Таблица 5.** Константы скорости окисления ионов актинидов атомами H в водных растворах.<sup>42,44</sup>

| Актинид | Среда                                              |           | $k \cdot 10^{-6}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ |
|---------|----------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------|
|         | I                                                  | II        |                                                                         |
| U(V)    | HClO <sub>4</sub>                                  | 0.1       | ~400                                                                    |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 0.4       | 10–400                                                                  |
| Np(III) | HClO <sub>4</sub>                                  | 1.0       | 63                                                                      |
|         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 1.0       | 190                                                                     |
| Pu(III) | HClO <sub>4</sub>                                  | 3.0       | < 1                                                                     |
|         | HClO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.2 + 1.8 | 6                                                                       |

Следовательно, механизмы этих реакций идентичны и их скорости не контролируются диффузией. Однако отсутствие данных о скорости обмена молекул воды, координированных актинильными ионами, не позволяет детально интерпретировать рассматриваемый механизм.

Для реакций актиноильных ионов с H линейная зависимость между логарифмом константы скорости и величиной  $E^\circ$  не наблюдается. Следует также отметить, что константы скорости реакций H с  $\text{NpO}_2^+$  и  $\text{AmO}_2^+$  различаются на два порядка, хотя различие в значениях  $E^\circ$  для пар Np(V)/Np(IV) и Am(V)/Am(IV) не столь существенно.

Рассмотренные реакции являются восстановительными. Для атомов H известны и окислительные реакции, например взаимодействие с U(V), Np(III) и Pu(III). Константы скорости этих реакций приведены в табл. 5. Видно, что при переходе от хлорно- к сернокислой среде для Pu(III) и Np(III) константа скорости увеличивается. Это явление связано с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала пары An(IV)/An(III) в сернокислом растворе по сравнению с хлорнокислым, а также меньшей величиной потенциала для пары Np(IV)/Np(III). В случае U(V) природа кислоты, по-видимому, не оказывает влияния на скорость процесса.

Окисление атомом H, вероятно, не является элементарным процессом. Возможно, оно протекает через промежуточную стадию образования гидрид-иона подобно тому, как это происходит в реакции окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (см., например,<sup>6</sup>).

#### в. Реакции с радикалами OH и O<sup>•−</sup>

Радикал OH существует в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

В щелочной среде в результате электролитической диссоциации образуется ион-радикал O<sup>•−</sup>. Величина рК соответствующего равновесия составляет 11.9 (см., например,<sup>6</sup>). Константа скорости реакции  $\text{OH} + \text{OH}^-$  имеет высокое значение, равное  $1.2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (см.<sup>5</sup>), поэтому при pH > 13 с растворенными веществами (в том числе и с ионами актинидов) в разбавленных ( $\sim 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и менее) растворах реагирует ион-радикал O<sup>•−</sup>.

Результаты изучения кинетики реакций OH с An(III), An(IV), An(V) и O<sup>•−</sup> с An(V), An(VI) представлены в табл. 6 и 7. Константы скорости этих реакций не зависят от потенциала пар  $\text{An}^{n+1}/\text{An}^n$ , например, потенциалы пар U(IV)/U(III) и Am(IV)/Am(III) составляют соответственно −0.52 и 2.62 В, тогда как константы скорости реакций U(III) и Am(III) равны  $4.1 \cdot 10^8$  и  $3.4 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (см. табл. 6). Перестройка структуры также не влияет на скорость (соответствующие примеры — окисление Np(IV) и Np(V)). Интересно отметить, что при переходе от слабо- к сильнокислой среде константа скорости реакции OH с Pu(III) уменьшается в ~4 раза, тогда как скорость такой же реакции Am(III) во столько же раз увеличивается.

Предложено два возможных механизма окисления радикалами OH. Согласно первому механизму, скорость реакции лимитируется отрывом радикалом OH атома H от молекулы

**Таблица 6.** Константы скорости реакций ионов актинидов с радикалами OH в водных растворах.

| Актинид | Среда              |             | $k \cdot 10^{-8}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | Ссылки |
|---------|--------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------|--------|
|         | I                  | II          |                                                                         |        |
| U(III)  | Кислая             | —           | 4.1                                                                     | 45     |
| U(IV)   | HClO <sub>4</sub>  | 0.1         | 9.2                                                                     | 22, 46 |
|         | HClO <sub>4</sub>  | 1.0         | 8.6                                                                     | 22, 46 |
| Np(III) | HClO <sub>4</sub>  | 1.0         | 40                                                                      | 47     |
| Np(IV)  | HClO <sub>4</sub>  | 1.0         | 3.2                                                                     | 48     |
| Np(V)   | HClO <sub>4</sub>  | (2.52–2.95) | 5.7                                                                     | 48     |
|         | HClO <sub>4</sub>  | 0.1         | 4.4                                                                     | 48     |
|         | HClO <sub>4</sub>  | 1.0         | 4.3                                                                     | 48     |
|         | —                  | (< 4.0)     | 0.43                                                                    | 26     |
|         | —                  | (4.75)      | 2.7                                                                     | 49     |
|         | —                  | (4.23)      | 5.9                                                                     | 49     |
|         | —                  | (3.64)      | 4.2                                                                     | 49     |
|         | HClO <sub>4</sub>  | 0.1         | 5.8                                                                     | 49     |
| Pu(III) | HClO <sub>4</sub>  | 1.0         | 4.2                                                                     | 50     |
|         | —                  | (4.0)       | 18.3                                                                    | 51     |
| Pu(IV)  | HClO <sub>4</sub>  | 3.0         | 2.4                                                                     | 47     |
| Am(III) | —                  | (4.0)       | 3.2                                                                     | 52     |
|         | —                  | (2.0)       | 3.4                                                                     | 52     |
|         | —                  | (1.0)       | 11.0                                                                    | 52     |
|         | HClO <sub>4</sub>  | 1.0         | 16.0                                                                    | 52     |
|         | LiClO <sub>4</sub> | 0.11, (5.1) | 4.1                                                                     | 29     |

воды в гидратной оболочке иона, как это постулировалось в работе<sup>55</sup> вообще для ионов с переменной валентностью. По второму механизму радикал присоединяется к иону актиниды, а затем происходит перегруппировка во внутренней сфере с отщеплением OH<sup>•−</sup>. Последний механизм предложен в статье<sup>45</sup> и поддержан в работе<sup>51</sup>.

#### г. Реакции с пероксидом водорода

Пероксид водорода по отношению к ионам актинидов проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Это зависит от величины pH раствора и окислительно-восстановительного потенциала актинидной пары в этом растворе. Отметим, что в зависимости от значения pH пероксид водорода может существовать в виде H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>•−</sup> (величина рК соответствующего равновесия равна 11.9 (см.<sup>6</sup>)) и O<sub>2</sub><sup>•−</sup> (этот ион образуется при pH > 13.5). Константы скорости реакций окисления ионов актинидов пероксидом водорода в водных растворах приведены в табл. 8.

Если сопоставить константы скорости и потенциалы пар ионов актинидов в исследованных средах, то можно найти отчетливую тенденцию снижения константы с ростом потенциала. В принципе это может свидетельствовать о внешне-

**Таблица 7.** Константы скорости реакций ионов пяти- и шестивалентного нептуния с ион-радикалами O<sup>•−</sup> в водных растворах LiOH.<sup>53,54</sup>

| Ион    | [LiOH], моль · л <sup>−1</sup> | $k \cdot 10^{-7}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ |
|--------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Np(V)  | 1.0                            | 47                                                                      |
| Np(VI) | 0.033                          | 8.0                                                                     |
|        | 0.072                          | 5.4                                                                     |
|        | 0.24                           | 3.6                                                                     |
|        | 0.51                           | 4.2                                                                     |
|        | 1.03                           | 4.2                                                                     |
|        | 1.72                           | 4.2                                                                     |
|        | 2.0                            | 5.1                                                                     |
|        | 0.5–1.7 (см. <sup>а</sup> )    | 6.1                                                                     |

<sup>а</sup> Среда NaOH.

**Таблица 8.** Константы скорости окисления ионов актинидов пероксидом водорода в водных растворах.

| Акти-<br>нид | Среда                          |               | $k$ ,<br>л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки |
|--------------|--------------------------------|---------------|------------------------------------------------|-------------|
|              | I                              | II            |                                                |             |
| U(III)       | HClO <sub>4</sub>              | 0.5           | $2 \cdot 10^5$                                 | 45          |
| U(IV)        | HClO <sub>4</sub>              | 1.0           | 3.88                                           | 56          |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.98          | 1.62                                           | 56          |
|              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.4           | 0.41                                           | 57          |
|              | HCl + NaCl                     | 0.05 + 1.95   | 23.3                                           | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 0.1 + 1.9     | 8.0                                            | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 0.25 + 1.75   | 2.4                                            | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 0.316 + 1.684 | 1.9                                            | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 0.5 + 1.5     | 1.1                                            | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 1.0 + 1.0     | 0.45                                           | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 1.5 + 0.5     | 0.3                                            | 58          |
|              | HCl + NaCl                     | 0.5 + 1.5     | 0.24                                           | 58          |
| U(V)         | Кислый<br>раствор              | —             | 55                                             | 59          |
| Np(III)      | Хлорнокис-<br>лый раствор      | —             | 30–38                                          | 56          |
| Np(IV)       | Азотнокис-<br>лый раствор      | —             | 0.08                                           | 60          |
| Np(V)        | HNO <sub>3</sub>               | 7.5           | 0.45 <sup>a</sup>                              | 61          |
| Pu(III)      | Сернокис-<br>лый раствор       | —             | 0.055                                          | 62          |

<sup>a</sup> Оценено по одному из рисунков работы<sup>61</sup>.

сферном механизме процессов. Однако при окислении Np(III) в растворе накапливается Np(V), т.е. происходит двухэлектронный процесс и лишь через некоторое время в растворе появляется Np(IV) в результате реакции Np(III) с Np(V).

В табл. 8 приведена константа скорости бимолекулярной реакции окисления Pu(III); однако во многих случаях в работе<sup>62</sup> скорость процесса описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{Pu(III)}]}{dt} = k[\text{Pu(III)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (2)$$

Авторы статьи<sup>62</sup> считают, что механизм этой реакции включает стадию образования пероксокомплекса, который медленно распадается, в результате чего появляется Pu(IV).

Окисление An(IV) — одноэлектронный процесс (образуются An(V) и OH). Это подтверждается появлением фенола при окислении U(IV) пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом.<sup>57</sup> При окислении An(V) в кислой среде возможно появление только An(VI) и OH. Следует, однако, отметить, что в процессе  $\gamma$ -радиолиза в щелочной среде Np(V), взаимодействуя с пероксидом водорода, образует пероксокомплекс.<sup>63</sup>

В реакции восстановления ионов актинидов пероксидом водорода, наряду с восстановленными ионами, получается HO<sub>2</sub>. Восстановление, вероятно, происходит через промежуточную стадию возникновения пероксокомплекса.

Константы скорости восстановления ионов актинидов пероксидом водорода в водных растворах представлены в табл. 9. Значения этих констант растут с увеличением разности потенциалов актинидной пары и O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Такая закономерность особенно характерна для Pu(IV). Разность формальных потенциалов пар Pu(VI)/Pu(V) и O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислой среде составляет 0.24 В, для тех же реагентов в растворе NaHCO<sub>3</sub> разность равна 0.15–0.20 В; константы скорости различаются на 4 порядка. Отметим, что некоторое влияние на скорость оказывает упомянутое образование пероксокомплекса.

**Таблица 9.** Константы скорости реакций восстановления ионов актинидов пероксидом водорода в водных растворах.

| Акти-<br>нид                                                 | Среда                                               |              | $k$ ,<br>л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------|-------------|
|                                                              | I                                                   | II           |                                                |             |
| U(VI)                                                        | —                                                   | (5.2)        | $1.39 \cdot 10^4$ (см. <sup>a</sup> )          | 17          |
| Np(VII)                                                      | —                                                   | (8.7)        | $4.0 \cdot 10^4$                               | 64          |
|                                                              | —                                                   | (10.0)       | $6.2 \cdot 10^4$                               | 64          |
|                                                              | —                                                   | (12.4)       | $2.4 \cdot 10^3$                               | 64          |
|                                                              | LiOH                                                | 0.1, (12.86) | $5.8 \cdot 10^2$                               | 64          |
| Np(VI)                                                       | LiOH                                                | 1.0, (13.7)  | $3.7 \cdot 10^2$                               | 64          |
|                                                              | —                                                   | (9.2)        | $5.0 \cdot 10^4$                               | 64          |
|                                                              | —                                                   | (10.0)       | $2.1 \cdot 10^4$                               | 64          |
|                                                              | —                                                   | (11.0)       | $4.0 \cdot 10^3$                               | 64          |
| Np(V)                                                        | LiOH                                                | 0.1, (12.86) | $9.5 \cdot 10^2$                               | 64          |
|                                                              | LiOH                                                | 1.0, (13.7)  | $1.4 \cdot 10^2$                               | 64          |
|                                                              | Хлорнокис-<br>лый раствор                           | —            | 4.45                                           | 56          |
|                                                              | Слабокис-<br>лый раствор                            | —            | $5.9 \cdot 10^5$                               | 17          |
| Np(V)                                                        | HNO <sub>3</sub>                                    | 7.5          | $2.2 \cdot 10^{-1}$ (см. <sup>b</sup> )        | 61          |
|                                                              | HNO <sub>3</sub>                                    | 4.5          | $2.5 \cdot 10^{-2}$                            | 65          |
|                                                              | HNO <sub>3</sub>                                    | 6.0          | $3.5 \cdot 10^{-2}$                            | 61          |
|                                                              | HNO <sub>3</sub>                                    | 7.5          | $7.7 \cdot 10^{-2}$                            | 61          |
| Pu(VI)                                                       | HNO <sub>3</sub>                                    | 8.4          | $8.9 \cdot 10^{-2}$                            | 61          |
|                                                              | HClO <sub>4</sub>                                   | 1.0          | $3.2 \cdot 10^{-3}$                            | 56          |
|                                                              | HNO <sub>3</sub>                                    | 1.0          | $6.2 \cdot 10^{-3}$                            | 56          |
|                                                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | 0.18         | $3.1 \cdot 10^{-3}$                            | 56          |
| Pu(IV)                                                       | NaHCO <sub>3</sub>                                  | 0.05         | $7.0 \cdot 10^3$ (см. <sup>a</sup> )           | 66          |
|                                                              | NaHCO <sub>3</sub>                                  | 0.05         | ~50                                            | 66          |
|                                                              | HClO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.3 + 0.4    | $16.0$ (см. <sup>c</sup> )                     | 67          |
|                                                              | HClO <sub>4</sub>                                   | 1.0          | $8.64 \cdot 10^5$ (см. <sup>d</sup> )          | 68          |
| Pu(IV),<br>перок-<br>сидный<br>комплекс<br>(разло-<br>жение) | HClO <sub>4</sub>                                   | 1.5          | $2.25 \cdot 10^{-4}$ (см. <sup>e</sup> )       | 69          |
|                                                              | HNO <sub>3</sub>                                    | 0.98–1.96    | $1.0 \cdot 10^{-1}$                            | 70          |
|                                                              | HClO <sub>4</sub>                                   | 0.98         | $1.92 \cdot 10^4$                              | 71          |
|                                                              | HClO <sub>4</sub>                                   | 0.1          | $4.1 \cdot 10^{-3}$                            | 56          |
| Am(VI)                                                       | HClO <sub>4</sub>                                   | 0.2          | $9.0 \cdot 10^{-3}$                            | 56          |
|                                                              | —                                                   | (4.0)        | $1.4 \cdot 10^6$                               | 52          |

<sup>a</sup> Константа скорости образования пероксокомплекса.<sup>b</sup> Оценено по одному из рисунков работы<sup>61</sup>.<sup>c</sup> Константа скорости в уравнении  $-d[\text{Pu(III)}]/dt = k[\text{Pu(IV)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]$ .<sup>d</sup> Константа скорости образования пероксокомплекса Pu(IV) по уравнению  $d[\text{комплекс}]/dt = k[\text{Pu(IV)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]$ .<sup>e</sup> Константа скорости реакции первого порядка, с<sup>-1</sup>.

В щелочных растворах, где пероксид существует в виде HO<sub>2</sub><sup>-</sup> и присутствуют анионы актинидов, играет роль не только разность окислительно-восстановительных потенциалов, но и заряд аниона. С ростом pH константы скорости, например для Np(VII) и Np(VI), уменьшаются, что связано со снижением разности потенциалов (потенциалы актинидных пар изменяются более резко, чем потенциал пары O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Однако их константы при одинаковом значении pH близки, хотя потенциалы пар Np(VII)/Np(VI) и Np(VI)/Np(V) отличаются на ~0.4 В. Такое поведение можно объяснить тем, что анион Np(VII) имеет заряд 3–, тогда как заряд аниона Np(VI) равен 2–.

## 2. Реакционная способность ионов актинидов относительно вторичных неорганических и органических свободных радикалов

В водных растворах первичные радикальные продукты радиолиза воды ( $e_{aq}^-$ , H, OH,  $O^-$ ) в реакциях с растворенными веществами превращаются во вторичные радикалы. Например, при взаимодействии  $e_{aq}^-$  с  $NO_3^-$  образуется ион-радикал  $NO_3^{\cdot-}$ , а в реакциях OH с  $HSO_4^-$  или  $HCOO^-$  —  $SO_4^{\cdot-}$  или  $CO_2^{\cdot-}$ . В достаточно концентрированных растворах (более  $\sim 0.1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) вторичные радикалы могут возникать также в результате прямого действия ионизирующего излучения на растворенное вещество. Примером может служить образование радикала  $NO_3$  при прямой ионизации нитрат-иона.

Вторичные радикалы обладают различными окислительно-восстановительными свойствами. Данные об окислительно-восстановительных потенциалах этих радикалов можно найти, например, в работах <sup>72–74</sup>. Потенциалы вторичных радикалов  $SO_4^{\cdot-}$ ,  $NO_3$  и  $Cl_2^{\cdot-}$  сравнимы по величине с потенциалами радикала OH (значения  $E^\circ$  последнего равны 1.9, 2.32 и 2.73 В соответственно в 1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе OH $^-$ , при pH 7 и в 1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе H $^+$  (см.<sup>6</sup>)). Поэтому превращение радикала OH в любые другие радикалы снижает вероятность накопления ионов актинидов в высших степенях окисления при радиолизе. Отметим также, что при введении в раствор определенных веществ можно превратить радикал OH во вторичный радикал, являющийся восстановителем. Так, в реакции формиат-иона с OH образуется ион-радикал  $CO_2^{\cdot-}$ , обладающий сильными восстановительными свойствами. Гидратированный электрон можно превратить в радикал-окислитель, например, в реакции с пероксодисульфат-ионом (в этой реакции образуется  $SO_4^{\cdot-}$ ). Важный радиационно-химический процесс — взаимодействие  $e_{aq}^-$  с закисью азота, — в результате которого гидратированный электрон трансформируется в радикал OH (или  $O^-$ ).

К числу вторичных радикалов относятся  $SO_4^{\cdot-}$ ,  $NO_3$ ,  $CO_3^{\cdot-}$ ,  $Cl_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2$ ,  $COOH$  и др.

### а. Реакции с сульфатными радикалами

Ион-радикалы  $SO_4^{\cdot-}$  образуются при радиолизе сернокислых и сульфатных растворов в реакции окисления ионов  $HSO_4^-$  радикалами OH и в результате прямого действия ионизирующего излучения на сульфат-ионы. Рассматриваемые ион-радикалы могут возникать и при облучении растворов, содержащих пероксодисульфат-ионы.

Кислая форма  $SO_4^{\cdot-}$  — радикал  $HSO_4$ . Значение  $pK$  диссоциации последнего неизвестно. Можно лишь считать, что в нейтральных и, вероятно, слабокислых растворах сульфатный радикал существует преимущественно в виде  $SO_4^{\cdot-}$ .

Константы скорости реакций ионов актинидов с сульфатными радикалами приведены в табл. 10. Видно, что последние быстро окисляют ионы трех- и пятивалентных актинидов и значительно менее реакционноспособны относительно ионов четырехвалентных актинидов. Скорость реакций с U(V) и Np(III), наиболее вероятно, контролируется диффузией. В ряду Np(III)–Pu(III)–Am(III) реакционная способность уменьшается вследствие увеличения окислительно-восстановительного потенциала пары An(IV)/An(III).

С точки зрения реакционной способности основное отличие  $SO_4^{\cdot-}$  от радикала OH проявляется в реакциях с ионами четырехвалентных актинидов. Очевидно, процесс окисления неокисгенированных ионов в диоксоионы нельзя рассматривать как элементарную химическую реакцию. Вероятно, он состоит из двух стадий, которые формально можно представить как образование иона  $An^{5+}$  и последующий его гидролиз. Даже в случае сравнительно легко окисляющегося иона U(IV) величина измеренной константы скорости реакции псевдопервого порядка не является линейной функцией концентрации ионов металла. Не исключено, что реакция с

Таблица 10. Константы скорости реакций ионов актинидов с сульфатными радикалами.

| Акти-<br>нид | Среда                                                                          |           | $k \cdot 10^{-6}$ ,<br>л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ | Ссыл-<br>ки      |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------|------------------|
|              | I                                                                              | II        |                                                               |                  |
| U(V)         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                 | 1.5       | $7.7 \cdot 10^3$                                              | 75               |
| U(IV)        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                 | 2–5       | $(1-8) \cdot 10$ (см. <sup>а</sup> )                          | 11               |
| Np(V)        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                 | 2.0       | $7.0 \cdot 10^2$                                              | 49               |
| Np(IV)       | Сернокислый<br>раствор                                                         | —         | $< 5.0$                                                       | 10               |
| Np(III)      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                 | 3.0       | $3.5 \cdot 10^3$                                              | 76               |
| Pu(IV)       | Сернокислый<br>раствор                                                         | —         | $< 5.0$                                                       | 10               |
| Pu(III)      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                 | 5.0       | $5.0 \cdot 10^2$                                              | 77               |
| Am(V)        | MgSO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub>                                          | 1.8 + 0.2 | $7.0 \cdot 10^2$                                              | 76               |
| Am(III)      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 1.0 + 1.0 | $2.5 \cdot 10$                                                | См. <sup>б</sup> |

<sup>а</sup> Величина  $k$  зависит от концентрации U(IV); с ростом последней она уменьшается. <sup>б</sup> Неопубликованные данные авторов настоящего обзора.

радикалом OH протекает через стадию образования An(OH)<sup>4+</sup>, что, по-видимому, облегчает процесс оксигенирования. Видимо, для сульфатного радикала такая возможность не характерна.

### б. Реакции с радикалом NO<sub>3</sub>

Радикалы  $NO_3$  образуются при радиолизе азотнокислых и нейтральных нитратных растворов в результате окисления молекул азотной кислоты и (в значительно меньшей степени) нитрат-ионов радикалами OH, а также за счет прямого действия ионизирующего излучения на  $NO_3^-$  и HNO<sub>3</sub> (см., например, <sup>78</sup>).

Константы скорости реакций ионов актинидов с радикалами  $NO_3$  в водных растворах представлены в табл. 11. Литературные данные ограничены сведениями о Np(V), Pu(III) и Am(V), тем не менее можно сделать некоторые выводы и прогнозы о реакционной способности радикала  $NO_3$  по отношению к другим актинидам.

В случае реакций нептуноил-ионов концентрация азотной кислоты и нитрат-ионов не оказывает заметного влияния на величину константы скорости. Такую корреляцию можно предположить и для реакций других актиноидных ионов с этим радикалом. Ионы Pu(III) сравнительно быстро окисляются радикалом  $NO_3$ . Ионы Np(III), имеющие меньший окислительно-восстановительный потенциал, должны иметь более высокую константу скорости. Потенциалы пар Am(IV)/Am(III) и  $NO_3/NO_3^-$  сопоставимы, поэтому можно ожидать, что Am(III) будет реагировать с  $NO_3$  с низкой скоростью. Реакции An(IV) с  $NO_3$ , видимо, будут протекать с меньшей скоростью, чем реакции An(IV) +  $SO_4^{\cdot-}$ . Скорость реакции U(V) с  $NO_3$  должна контролироваться диффузией. В

Таблица 11. Константы скорости реакций ионов актинидов с радикалом  $NO_3$ .

| Ион     | Среда                                |           | $k \cdot 10^{-8}$ ,<br>л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ | Ссыл-<br>ки |
|---------|--------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------|-------------|
|         | I                                    | II        |                                                               |             |
| Np(V)   | HNO <sub>3</sub>                     | 1.0       | 8.8                                                           | 49          |
|         | HNO <sub>3</sub>                     | 2.0       | 7.0                                                           | 49          |
|         | HNO <sub>3</sub>                     | 5.0       | 8.4                                                           | 49          |
|         | HNO <sub>3</sub> + LiNO <sub>3</sub> | 1.0 + 3.0 | 9.2                                                           | 49          |
|         | HNO <sub>3</sub> + LiNO <sub>3</sub> | 1.0 + 6.0 | 6.4                                                           | 49          |
| Pu(III) | HNO <sub>3</sub>                     | 2.0       | 2.5                                                           | 77          |
| Am(V)   | HNO <sub>3</sub>                     | 2.5       | 2.5                                                           | 76          |

пользу этого говорит тот факт, что незаряженные радикалы  $\text{HSeO}_3$ , имеющие меньший окислительно-восстановительный потенциал, взаимодействуют с  $\text{U(V)}$  с диффузионно-контролируемой скоростью: константы скорости реакции  $\text{U(V)} + \text{HSeO}_3$  в 0.1 и 0.9 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  равны соответственно  $1.4 \cdot 10^{10}$  и  $1.8 \cdot 10^{10}$  л  $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (см.<sup>75</sup>).

#### в. Реакции с молекулярными ионами галогенов и $(\text{CNS})_2^-$

Молекулярные ионы галогенов  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$  и  $\text{I}_2^-$  и псевдогалогена  $(\text{CNS})_2^-$  возникают при радиолизе водных растворов в результате окисления галогенид- и роданид-ионов радикалами  $\text{OH}^-$ . Их образование происходит в несколько стадий: сначала  $\text{OH}^-$  присоединяется к  $\text{G}^-$  ( $\text{G}^-$  — галогенид- или роданид-ион), образовавшийся  $\text{GOH}^-$  распадается на  $\text{G}$  и  $\text{OH}^-$ , а  $\text{G}$  затем реагирует с  $\text{G}^-$ . Кроме того, они могут появиться при окислении  $\text{G}^-$  радикалами  $\text{SO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , при восстановлении  $\text{G}_2$  (например,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ) и в результате прямого действия ионизирующего излучения на  $\text{G}^-$ .

Константы скорости реакций ион-радикалов  $\text{G}_2^-$  с ионами актинидов приведены в табл. 12. Можно сделать следующие общие выводы относительно реакционной способности этих ион-радикалов.

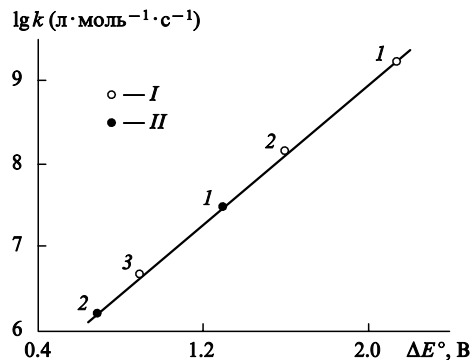
Как правило, рассматриваемые ион-радикалы менее реакционноспособны по отношению к ионам актинидов, чем сульфатный и нитратный радикалы. Это обусловлено меньшими окислительно-восстановительными потенциалами  $\text{G}_2^-$ .

Почти все реакции  $\text{G}_2^-$  характеризуются константами скорости, которые меньше констант скоростей диффузионного предела; для них можно ожидать существенного влияния свободной энергии реакций (или разности окислительно-

**Таблица 12.** Константы скорости реакций актинидов с ион-радикалами  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$ ,  $\text{I}_2^-$  и  $(\text{CNS})_2^-$ .

| Акти-<br>нид | Ион-<br>ради-<br>кал | Среда                                                             |                          | $k \cdot 10^{-5}$<br>(см. <sup>а</sup> ) | Ссыл-<br>ки |
|--------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------|-------------|
|              |                      | I                                                                 | II                       |                                          |             |
| U(V)         | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{HClO}_4 +$<br>$+ \text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ | $0.1 + 0.7 +$<br>$+ 0.1$ | $4 \cdot 10^4$                           | 76          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{NaCl}$                                                     | $1.0, (3)$               | $6.5 \cdot 10^3$                         | 79          |
|              | $(\text{CNS})_2^-$   |                                                                   |                          | $1.46 \cdot 10^4$                        | 80          |
| U(III)       | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HClO}_4 + \text{HCl}$                                      | $0.5 + 0.1$              | $4.8 \cdot 10^4$                         | 45          |
|              | $\text{Br}_2^-$      | $\text{HClO}_4 + \text{NaBr}$                                     | $0.5 + 0.1$              | $3.4 \cdot 10^4$                         | 45          |
|              | $\text{I}_2^-$       | $\text{HClO}_4 + \text{KI}$                                       | $0.9 + 0.1$              | $1.2 \cdot 10^4$                         | 81, 82      |
|              | $\text{I}_2^-$       | $\text{HClO}_4 + \text{KI}$                                       | $0.9 + 0.1$              | $1.25 \cdot 10^4$                        | 45          |
|              | $(\text{CNS})_2^-$   | $\text{HClO}_4 + \text{NaCNS}$                                    | $0.5 + 0.1$              | $1.4 \cdot 10^4$                         | 45          |
| Np(V)        | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl}$                                                      | 1.0                      | $3.1 \cdot 10$                           | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl}$                                                      | 3.0                      | $1.1 \cdot 10^2$                         | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{LiCl}$                                        | $0.5 + 5.0$              | $3.0 \cdot 10^2$                         | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{LiClO}_4$                                     | $0.9 + 4.0$              | $3.0 \cdot 10^2$                         | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$                                      | $0.7 + 1.5$              | $3.0 \cdot 10^2$                         | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{LiCl}$                                        | $0.8 + 3.0$              | $1.4 \cdot 10^2$                         | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{NaCl}$                                                     | $1.0, (3.0)$             | $2.38 \cdot 10^3$                        | 79          |
|              | $\text{Br}_2^-$      | $\text{HBr}$                                                      | 1.0                      | $< 10$                                   | 49          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{HClO}_4$                                      | $0.1 + 0.9$              | $1.6 \cdot 10^4$                         | 82          |
|              | $\text{Br}_2^-$      | $\text{HBr}$                                                      | 1.0                      | $1.1 \cdot 10^3$                         | 82          |
| Np(III)      | $\text{I}_2^-$       | $\text{NaI} + \text{HClO}_4$                                      | $0.1 + 0.9$              | $5.0 \cdot 10$                           | 82          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl}$                                                      | 1.0                      | $3.0 \cdot 10^2$                         | 77          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl}$                                                      | 3.0                      | $6.0 \cdot 10^2$                         | 77          |
| Pu(III)      | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl}$                                                      | 5.0                      | $1.2 \cdot 10^3$                         | 77          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{HClO}_4$                                      | $0.01 + 5.0$             | $4.0 \cdot 10^2$                         | 77          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$                              | $0.01 + 2.5$             | $2.3 \cdot 10^2$                         | 77          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{NaCl}$                                                     | $1.0, (3.0)$             | $4.8 \cdot 10^2$                         | 79          |
|              | $\text{Br}_2^-$      | $\text{HBr}$                                                      | 1.0                      | $1.6 \cdot 10$                           | 77          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{NaCl}$                                                     | $1.0, (3.0)$             | 1.5                                      | 79          |
|              | $\text{Cl}_2^-$      | $\text{NaCl}$                                                     | $1.0, (3.0)$             | 3.2                                      | 79          |

<sup>а</sup> Размерность — л  $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Зависимость констант скорости реакций трехвалентных нептуния (I) и плутония (II) с  $\text{Cl}_2^-$  (1),  $\text{Br}_2^-$  (2) и  $\text{I}_2^-$  (3) от разности окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих частей.

восстановительных потенциалов  $\Delta E^\circ$  реагирующих частиц). Для однотипных реакций  $\text{Np(III)}$  и  $\text{Pu(III)}$  с  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$  и  $\text{I}_2^-$  наблюдается линейная зависимость логарифмов констант скорости от величины  $\Delta E^\circ$  (рис. 2).

Скорость реакций  $\text{G}_2^-$  с ионами трех- и пятивалентных актинидов выше, чем с ионами четырехвалентных актинидов (по данным авторов, наличие в растворе  $\sim 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Np(IV)}$  или  $\text{Pu(IV)}$  не оказывает влияния на скорость исчезновения  $\text{Cl}_2^-$ ), так как окисление последних затруднено из-за различий в структуре исходных и окисленных ионов. Механизм реакций ион-радикалов  $\text{G}_2^-$  с ионами четырехвалентных актинидов включает стадию образования короткоживущих неокисигенированных и моноокисигенированных ионов, от стабильности которых зависит вероятность их превращения в конечные продукты (т.е. в актиноил-ионы).

Образование окисигенированных ионов происходит и при окислении ряда других ионов, например  $\text{Ti(III)}$  и  $\text{V(III)}$ . Для реакций  $\text{Cl}_2^-$  с акваионами  $\text{Ti(III)}$ ,  $\text{Np(III)}$  и  $\text{Pu(III)}$  константы скорости равны соответственно  $1.1 \cdot 10^7$ ,  $1.0 \cdot 10^9$  и  $3.0 \cdot 10^7$  л  $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , хотя величины окислительно-восстановительных потенциалов пар  $\text{Ti(IV)/Ti(III)}$ ,  $\text{Np(IV)/Np(III)}$  и  $\text{Pu(IV)/Pu(III)}$  составляют соответственно 0.1, 0.14 и 0.97 В. Окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{V(IV)/V(III)}$  равен 0.34 В, и реакция  $\text{Cl}_2^-$  с акваионом  $\text{V(III)}$  более медленная ( $k < 10^6$  л  $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), чем реакция  $\text{Ti(III)} + \text{Cl}_2^-$ . Очевидно, окисление ионов  $\text{Np(III)}$  и  $\text{Pu(III)}$  происходит без перестройки их структуры, и поэтому более эффективно, чем окисление рассматриваемых ионов  $3d$ -элементов (несмотря даже на то, что в случае ионов актинидов передача валентных электронов осуществляется с более глубоко лежащих  $f$ -орбиталей).

В концентрированных растворах хлоридов образуются внутрисферные хлорокомплексы, которые характеризуются более высокой реакционной способностью в отношении  $\text{Cl}_2^-$  по сравнению с соответствующими акваионами. При этом логарифмы констант скорости пропорциональны концентрации хлорид-ионов. Такие зависимости получены для реакций  $\text{Cl}_2^-$  с  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Pu(III)}$ ,  $\text{Ce(III)}$  и некоторыми ионами  $3d$ -элементов.

#### г. Реакции с ион-радикалом $\text{CO}_3^-$

Ион-радикалы  $\text{CO}_3^-$  образуются при радиолизе карбонатных и бикарбонатных растворов как в реакциях радикалов  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^-$  с карбонат- и бикарбонат-ионами, так и в результате прямого действия ионизирующего излучения на эти ионы. Если раствор содержит пероксодисульфат-ионы, то  $\text{CO}_3^-$  может появиться и при взаимодействии  $\text{SO}_4^-$  с карбонат-ионом. Отметим также, что карбонаты являются постоянной примесью в растворах щелочей; при радиолизе таких

**Таблица 13.** Константы скорости реакций ионов актинидов с ион-радикалом  $\text{CO}_3^-$ .

| Акти-<br>нид | Среда                                   |                    | $k \cdot 10^{-5}$ ,<br>л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки |
|--------------|-----------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------|-------------|
|              | I                                       | II                 |                                                              |             |
| U(V)         | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 0.05               | 4.9·10 <sup>4</sup>                                          | 21          |
| U(IV)        | Насыщенный<br>раствор KHCO <sub>3</sub> | —                  | 1.4·10 <sup>2</sup>                                          | 29          |
| Np(VI)       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH  | 0.5 + 1.0          | 9.0                                                          | 53          |
| Np(V)        | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH  | 0.5 + 0.2          | 1.8·10 <sup>2</sup>                                          | 53          |
|              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH  | 0.5 + 0.6          | 2.4·10 <sup>2</sup>                                          | 53          |
|              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH  | 0.5 + 1.0          | 4.4·10 <sup>2</sup>                                          | 53          |
|              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>         | 0.05               | 1.5·10 <sup>2</sup>                                          | 21          |
| Np(IV)       | Карбонатный<br>раствор                  | —                  | < 5·10                                                       | 10          |
| Np(III)      | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 1.0                | 3.3·10 <sup>4</sup>                                          | 29          |
|              | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 3.0                | 1.4·10 <sup>4</sup>                                          | 29          |
| Pu(VI)       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>         | 0.01               | 1.5·10 <sup>2</sup>                                          | 83          |
|              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>         | 5·10 <sup>-3</sup> | 5.0·10                                                       | 83          |
| Pu(V)        | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>         | 0.05               | 2.7·10 <sup>2</sup>                                          | 21          |
| Pu(IV)       | Карбонатный<br>раствор                  | —                  | < 5·10                                                       | 10          |
| Pu(III)      | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 1.0                | 7.0·10 <sup>3</sup>                                          | 29          |
|              | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 1.1                | 5.6·10 <sup>3</sup>                                          | 29          |
|              | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 4.3                | 6.7·10 <sup>3</sup>                                          | 29          |
| Am(III)      | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 3.0                | 2.5·10 <sup>2</sup>                                          | 29          |
|              | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 4.6                | 2.7·10 <sup>2</sup>                                          | 29          |
|              | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>          | 6.0                | 1.5·10 <sup>2</sup>                                          | 29          |

растворов также возможно появление  $\text{CO}_3^-$ . В табл. 13 приведены константы скорости реакций ионов актинидов с ион-радикалом  $\text{CO}_3^-$  в водных растворах. Подчеркнем, что в карбонатных, бикарбонатных и щелочно-карбонатных растворах  $\text{CO}_3^-$  взаимодействует в зависимости от концентрации растворенных веществ с карбонатными, гидроксокарбонатными и гидроксокомплексами, а также с оксоанионами актинидов. В таких реакциях рассматриваемый ион-радикал проявляет окислительные свойства.

Близость электростатических свойств и строения ионов 5f-элементов (в том числе и их карбонатных комплексов) обуславливает наличие линейных зависимостей логарифмов констант скорости от величин  $\Delta E^\circ$  реагирующих частиц. Такие зависимости имеют место для реакций  $\text{CO}_3^-$  с карбонатными комплексами Am(III), Ce(III), Pu(III) (см. 29), а также U(V), Np(V), Pu(V) (см. 21). Влияние концентраций карбоната и щелочи на скорость реакций связано с изменением состава координационной сферы ионов и, как следствие, с изменением их электростатического заряда и окислительно-восстановительного потенциала.

#### д. Реакции с радикалами $\text{HO}_2$ , $\text{O}_2^-$ и $\text{O}_3^-$

В водных растворах, содержащих кислород, могут возникать радикалы  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_2^-$  (преимущественно в реакциях кислорода с H и  $e_{\text{aq}}^-$ ). При радиолизе под действием тяжелых заряженных частиц (в том числе и  $\alpha$ -частиц, испускаемых актинидами) выходы радикалов  $\text{HO}_2$  как первичных продуктов сравнительно высоки (см. табл. 2). Радикалы  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_2^-$  находятся в равновесии друг с другом (величина  $pK$  составляет 4.7 (см. 6)). Ион-радикал  $\text{O}_3^-$  образуется в щелочной среде в результате реакции  $\text{O}^-$  с кислородом. Радикалы  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_2^-$  являются, кроме того, промежуточными продуктами реакций восстановления с участием пероксида водорода, а  $\text{O}_3^-$  и его «кислая форма»  $\text{HO}_3$  (значение  $pK$  соответствующего равновесия равно 6.15 (см. 6)) возникают также при взаимодействии озона с  $e_{\text{aq}}^-$  и H.

Константы скорости реакций ионов актинидов с радикалами  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$  приведены в табл. 14. Для  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_2^-$

**Таблица 14.** Константы скорости реакций ионов актинидов с радикалами  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_3^-$ .

| Акти-<br>нид                          | Среда             |         | $k \cdot 10^{-3}$ ,<br>л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки |
|---------------------------------------|-------------------|---------|--------------------------------------------------------------|-------------|
|                                       | I                 | II      |                                                              |             |
| Реакции с HO <sub>2</sub>             |                   |         |                                                              |             |
| Th(IV) <sup>a</sup>                   | —                 | (1.0)   | 1.8·10 <sup>3</sup>                                          | 84          |
| Th(IV)—HO <sub>2</sub>                | —                 | (1.0)   | 8.0·10 <sup>2</sup>                                          | 84          |
| U(VI) <sup>b</sup>                    | —                 | (1.0)   | 1.5·10 <sup>2</sup>                                          | 85          |
| U(VI)—HO <sub>2</sub>                 | —                 | (1.0)   | 9.0·10 <sup>2</sup>                                          | 85          |
| Np(V)                                 | Кислый<br>раствор | —       | 1.1                                                          | 1           |
| Am(IV)                                | —                 | (1.0)   | 6.4·10 <sup>4</sup>                                          | 52, 87      |
|                                       | —                 | (2.0)   | 5.2·10 <sup>4</sup>                                          | 52, 87      |
|                                       | —                 | (3.2)   | 3.2·10 <sup>4</sup>                                          | 52, 87      |
|                                       | —                 | (4.4)   | 2.7·10 <sup>4</sup>                                          | 52, 87      |
| Реакции с O <sub>2</sub> <sup>-</sup> |                   |         |                                                              |             |
| Np(VII)                               | —                 | (8.80)  | 1.4·10 <sup>2</sup>                                          | 64          |
|                                       | —                 | (8.97)  | 9.5·10                                                       | 65          |
|                                       | —                 | (9.50)  | 6.5·10                                                       | 64          |
|                                       | —                 | (9.76)  | 7.6·10                                                       | 64          |
|                                       | —                 | (10.0)  | 5.2·10                                                       | 64          |
|                                       | —                 | (10.7)  | 3.4·10                                                       | 64          |
|                                       | —                 | (11.0)  | 2.6·10                                                       | 64          |
|                                       | LiOH              | 0.1     | 7.2                                                          | 64          |
|                                       | LiOH              | 0.2     | 4.7                                                          | 64          |
|                                       | LiOH              | 0.5     | 8.8·10 <sup>-1</sup>                                         | 64          |
|                                       | LiOH              | 1.0     | 1.3                                                          | 64          |
| Np(VI)                                | —                 | (9.18)  | 1.4·10 <sup>2</sup>                                          | 64          |
|                                       | —                 | (10.46) | 6.5·10                                                       | 64          |
|                                       | —                 | (10.93) | 5.3·10                                                       | 64          |
|                                       | —                 | (11.94) | 1.45·10                                                      | 64          |
|                                       | LiOH              | 0.1     | 1.5                                                          | 64          |
|                                       | LiOH              | 0.2     | 6.0·10 <sup>-2</sup>                                         | 64          |
|                                       | LiOH              | 0.5     | 2.0·10 <sup>-2</sup>                                         | 64          |
|                                       | LiOH              | 1.0     | 8.0·10 <sup>-3</sup>                                         | 64          |
| Реакции с O <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                   |         |                                                              |             |
| Np(VI)                                | LiOH              | 0.2—2.0 | 2.1·10 <sup>2</sup>                                          | 86          |
| Np(V)                                 | LiOH              | 0.2—2.0 | 2.0·10 <sup>3</sup>                                          | 86          |

<sup>a</sup> В реакции образуется комплекс Th(IV) с  $\text{HO}_2$ . <sup>b</sup> В реакции образуется комплекс U(VI) с  $\text{HO}_2$ .

известно два типа реакций с ионами актинидов: передача электрона и образование комплекса. При этом необходимо отметить, что время жизни  $\text{O}_2^-$  увеличивается с ростом pH, и при концентрациях щелочи выше 1 моль·л<sup>-1</sup> оно достигает десятков секунд и более. Поэтому в щелочных растворах могут протекать даже сравнительно медленные реакции  $\text{O}_2^-$  с ионами актинидов.

Обращает на себя внимание тот факт, что в сопоставимых условиях восстановление Np(VI) ион-радикалами  $\text{O}_2^-$  протекает быстрее, чем восстановление Np(VII), хотя окислительно-восстановительные потенциалы пар Np(VII)/Np(VI) и Np(VI)/Np(V) равны 0.6 и 0.15 В соответственно. Наиболее вероятной причиной этого явления могут быть различия зарядов ионов Np(VII) и Np(VI) (3– и 2– соответственно) и структуры этих ионов в исследованных растворах.

Реакции восстановления ионов актинидов радикалами  $\text{O}_3^-$  неизвестны. Однако при разложении в водных растворах они могут образовывать пероксид водорода, который обладает восстановительными свойствами.

#### е. Реакции с органическими свободными радикалами

Органические свободные радикалы возникают при радиолизе водных растворов, содержащих органические соединения. В концентрированных растворах возможно их появ-

ление в результате прямого действия ионизирующего излучения на растворенное вещество.

Сведения о реакционной способности органических свободных радикалов в отношении ионов актинидов особенно важны для прогнозирования поведения экстракционных систем, используемых в радиохимической промышленности. Все исследованные органические свободные радикалы в реакциях с ионами актинидов проявляют восстановительные свойства. Константы скорости таких реакций приведены в табл. 15.

Как видно, скорость реакций  $\text{COOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$  и электронных аддуктов *o*-фенантролина, 2,2'-бипиридина, 4,4'-дипропил-2,2'-бипиридина с ионами актинидов высокая. Предположено, что скорость этих реакций лимитируется диффузией. Расчет константы скорости диффузионного предела реакции  $\text{Np(VI)} + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$  по уравнению Смолуховского показал,<sup>91</sup> что рассчитанное и экспериментальное значения близки. Кроме того, найдено, что энергии активации реакций  $\text{U(VI)}$  с электронными аддуктами *o*-фенантролина и 2,2'-бипиридина равны 10 и 16.7 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Такие значения характерны для реакций, скорость которых контролируется диффузией или близка к ней.

Ионы урана, нептуния, плутония и америция взаимодействуют с Н-аддуктами *o*-фенантролина и 2,2'-бипиридина значительно медленнее, чем с соответствующими электронными аддуктами. Наиболее вероятная причина этого явления — различие в структуре электронного и Н-аддуктов. Так, предположено,<sup>92</sup> что электронный аддукт *o*-фенантролина протонируется по второму атому азота в молекуле, тогда как в Н-аддукте дополнительный атом водорода присоединяется к одному из атомов углерода кольца. Вследствие этого в электронных аддуктах избыточный электрон делока-

лизован по ароматической  $\pi$ -системе, в то время как в Н-аддуктах наблюдается разрыв этой системы, и образуется радикал циклодиенильного типа. В первом случае передача электрона происходит легко, во втором случае она затруднена.

Подчеркнем, что реакционная способность ионов актинидов по отношению к органическим свободным радикалам изучена значительно меньше, чем реакционная способность по отношению к неорганическим радикалам. Особенно это относится к органическим радикалам, образующимся при радиоллизе используемых на практике экстракционных систем. Несомненно, целесообразно расширение исследований в этой области.

В заключение можно сделать следующие общие выводы о реакционной способности ионов актинидов по отношению к неорганическим и органическим свободным радикалам в водных растворах (см. также <sup>1, 11–13</sup>).

Во-первых, если для реакций, протекающих по механизму внешнесферного переноса электрона, значение  $\Delta E^\circ$  для реагирующих частиц достаточно велико ( $\sim 2.3$  В и выше), скорость таких реакций контролируется диффузией или близка к диффузионному пределу. Однако, если реакция имеет сложный механизм, включающий, например комплексобразование или перестройку структуры иона актинида, этот вывод может быть несправедливым.

Во-вторых, если скорость реакции не контролируется диффузией, то она часто зависит от окислительно-восстановительных потенциалов ионов актинидов и реагирующих с ними радикалов. Например, в окислительных процессах реакционная способность уменьшается в следующем ряду радикалов:  $\text{SO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{OH}^- > \text{Cl}_2^- > \text{Br}_2^- > \text{I}_2^- > \text{O}_3^-$ .

Таблица 15. Константы скорости реакций актинидов с органическими свободными радикалами.

| Акти-<br>нид | Радикал                             | Среда                                  |             | $k \cdot 10^{-7}$<br>(см. <sup>а</sup> ) | Ссыл-<br>ки | Акти-<br>нид | Радикал                                             | Среда                            |           | $k \cdot 10^{-7}$<br>(см. <sup>а</sup> ) | Ссыл-<br>ки |
|--------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------------|------------------------------------------|-------------|--------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|-----------|------------------------------------------|-------------|
|              |                                     | I                                      | II          |                                          |             |              |                                                     | I                                | II        |                                          |             |
| U(VI)        | COOH                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 1.0 + 5.3   | 1.0 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          | U(III)       | CH <sub>3</sub> (см. <sup>б</sup> )                 | HClO <sub>4</sub>                | 0.5       | 1.5 · 10 <sup>2</sup>                    | 45          |
|              | COOH                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 0.4 + 5.3   | 7.3 · 10                                 | 88          |              | CH <sub>2</sub> OH                                  | HClO <sub>4</sub>                | 0.5       | < 2.0                                    | 45          |
|              | COOH                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 0.048 + 5.3 | 1.0 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |              | CH <sub>2</sub> COOH                                | HClO <sub>4</sub>                | 0.5       | 1.2 · 10                                 | 45          |
|              | COOH                                | HCOOH                                  | 5.3         | 1.6 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |              | (см. <sup>б</sup> )                                 |                                  |           |                                          |             |
|              | COOH                                | HCOOH                                  | 12.2        | 1.5 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH                 | HClO <sub>4</sub>                | 0.5       | < 1.0                                    | 45          |
|              | COOH                                | HCOOH                                  | 17.7        | 1.3 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          | Np(VI)       | CH <sub>3</sub> CHCOOH                              | HClO <sub>4</sub>                | 0.5       | 2.1                                      | 45          |
|              | COOH                                | HCOOH                                  | 24.4        | 3.4 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |              | (см. <sup>б</sup> )                                 |                                  |           |                                          |             |
|              | COOH                                | HCOOH                                  | 26.2        | 5.9 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |              | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH | HClO <sub>4</sub>                | 0.5       | < 5.0 · 10 <sup>-1</sup>                 | 45          |
|              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>         | 0.1         | 2.4 · 10 <sup>2</sup>                    | 13          |              | COOH                                                | HCOOH                            | 12.2      | 8.7 · 10 <sup>3</sup>                    | 88          |
|              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH | —                                      | (~ 1.0)     | 4.7                                      | 59          |              | COOH                                                | HCOOH                            | 24.4      | 9.0 · 10 <sup>3</sup>                    | 88          |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | HClO <sub>4</sub>                      | 0.1         | 9.0                                      | 13          |              | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH                 | HClO <sub>4</sub>                | 0.1       | 1.8 · 10 <sup>3</sup>                    | 91          |
|              | (см. <sup>б</sup> )                 |                                        |             |                                          |             |              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      | HClO <sub>4</sub>                | 0.1       | 8.0 · 10                                 | 91          |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 1.0 + 5.3   | 1.1 · 10                                 | 88          |              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + | 0.1 + 2.6 | 1.9 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 0.4 + 5.3   | 8.6                                      | 88          |              | + HCOOH                                             |                                  |           |                                          |             |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 0.048 + 5.3 | 7.0                                      | 88          |              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      | HCOOH                            | 12.2      | 1.9 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | HCOOH                                  | 5.3         | 6.6                                      | 88          |              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      | HCOOH                            | 24.4      | 1.5 · 10 <sup>2</sup>                    | 88          |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | HCOOH                                  | 12.2        | 6.0                                      | 88          |              | PhenH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                     | HClO <sub>4</sub>                | 0.1       | 5.0 · 10                                 | 91          |
|              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>      | HCOOH                                  | 24.4        | 1.0 · 10                                 | 88          |              | H.PhenH <sup>+</sup>                                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 0.1       | ≤ 3.5 · 10 <sup>-1</sup>                 | 91          |
|              | PhenH <sub>2</sub> <sup>+</sup>     | HCOOH                                  | 5.3         | 9.1                                      | 88          |              | R                                                   | —                                | (4.0)     | 2.27 · 10 <sup>2</sup>                   | 90          |
|              | (см. <sup>б</sup> )                 |                                        |             |                                          |             | Pu(VI)       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH                 | HClO <sub>4</sub>                | 0.1       | 1.6 · 10 <sup>3</sup>                    | 91          |
|              | PhenH <sub>2</sub> <sup>+</sup>     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCOOH | 0.4 + 5.3   | 1.0 · 10                                 | 88          |              | BpyH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                      | HClO <sub>4</sub>                | 0.1       | 1.5 · 10 <sup>2</sup>                    | 91          |
|              | PhenH <sub>2</sub> <sup>+</sup>     | HCOOH                                  | 17.7        | 8.4                                      | 88          |              | PhenH <sub>2</sub> <sup>+</sup>                     | HClO <sub>4</sub>                | 0.1       | 1.3 · 10 <sup>2</sup>                    | 91          |
|              | PhenH <sub>2</sub> <sup>+</sup>     | HCOOH                                  | 26.2        | 1.0 · 10                                 | 88          |              | R                                                   | —                                | (4.0)     | 2.26 · 10 <sup>2</sup>                   | 90          |
|              | H.PhenH <sup>+</sup>                | HClO <sub>4</sub>                      | 0.1         | < 2.0 · 10 <sup>-1</sup>                 | 89          |              |                                                     |                                  |           |                                          |             |
|              | (см. <sup>б</sup> )                 |                                        |             |                                          |             |              |                                                     |                                  |           |                                          |             |
|              | R (см. <sup>в</sup> )               | —                                      | (4.0)       | 9.8                                      | 90          |              |                                                     |                                  |           |                                          |             |

<sup>а</sup> Размерность — л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. <sup>б</sup> Здесь и далее это электронный аддукт 2,2'-бипиридина. <sup>в</sup> Здесь и далее это электронный аддукт *o*-фенантролина. <sup>д</sup> Здесь и далее это Н-аддукт *o*-фенантролина. <sup>е</sup> Здесь и далее R — электронный аддукт 4,4'-дипропил-2,2'-бипиридина.

<sup>г</sup> В реакции образуется продукт присоединения радикала к U(III).

В-третьих, если сходны структуры ионов актинидов и реагирующих с ними свободных радикалов, то для аналогичных реакций, скорость которых не контролируется диффузией, имеет место линейная зависимость логарифмов констант скорости от величины  $\Delta E^\circ$  взаимодействующих частиц (см. рис. 1 и 2).

В-четвертых, на реакционную способность ионов актинидов заметное влияние оказывает образование комплексов. Выше упоминалось, что константы скорости реакций  $\text{Np(III)}$  и  $\text{Pu(III)}$  с ион-радикалом  $\text{Cl}_2^-$  увеличиваются с ростом концентрации хлорид-ионов в растворе. Это связано с образованием внутрисферных хлоридных комплексов, имеющих более высокую реакционную способность относительно  $\text{Cl}_2^-$  (рост концентраций  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , как было найдено, почти не оказывает влияния на скорость соответствующих реакций).

В-пятых, одним из факторов, влияющих на скорость реакций, является изменение структуры координационной сферы иона актинида в результате реакции. Это имеет место, например, при окислении  $\text{An(IV)}$  или при восстановлении  $\text{An(V)}$ . В таких процессах неокисгенированные многозарядные катионы превращаются в окисгенированные и наоборот. Реакционная способность может зависеть от стабильности промежуточных ионов.

В-шестых, если скорость реакции иона актинида с ион-радикалом не контролируется диффузией, то на значение константы скорости влияет заряд иона актинида. Такой эффект может быть следствием, например, гидролиза ионов актинидов. Иногда этот эффект по своей величине может «перекрывать» влияние окислительно-восстановительного потенциала. Подобное наблюдается в случае реакций  $\text{O}_2^-$  с ионами  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Np(VII)}$  в щелочной среде.

## IV. Уран

Радиолитические превращения ионов урана в водных растворах под действием  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучений исследованы достаточно подробно. Ниже кратко излагаются основные результаты, и их интерпретация с привлечением литературных данных о кинетике реакций ионов урана с продуктами радиолиза воды и вторичными свободными радикалами.

### 1. $\gamma$ -Радиолиз кислых водных растворов урана

Исследовано поведение ионов урана в водных растворах под действием рентгеновского и  $\gamma$ -излучений: восстановление  $\text{U(VI)}$  в присутствии акцепторов радикалов  $\text{OH}$  и в отсутствие кислорода, а также окисление  $\text{U(III)}$  и  $\text{U(IV)}$  в деаэрированных растворах и  $\text{U(IV)}$  в растворах, насыщенных воздухом.

Известно,<sup>1</sup> что при  $\gamma$ -облучении аэрированных растворов  $\text{U(VI)}$  ( $> 0.2$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> и выше) в 0.05 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрация  $\text{U(VI)}$  не меняется и пероксид водорода не обнаруживается. Это можно объяснить следующим образом:  $\text{U(VI)}$  восстанавливается в реакциях с  $e_{aq}^-$  и  $\text{H}$  (последний образуется не только как продукт радиолиза воды, но и в реакции  $e_{aq}^-$  с  $\text{H}^+$ ) до  $\text{U(V)}$ , однако последний обратно окисляется в  $\text{U(VI)}$  радикалами  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ , а также пероксидом водорода. В нейтральных и слабокислых растворах возникают пероксидные комплексы  $\text{U(VI)}$ , которые после сравнительно длительного облучения выпадают в осадок. В достаточно кислой среде комплексы растворимы, и осадок не образуется. В растворах, насыщенных воздухом, появляется комплекс  $\text{U(VI)}$  с радикалом  $\text{HO}_2$ , распадающийся в результате диспропорционирования на  $\text{U(VI)}$  и пероксид водорода.

Восстановление  $\text{U(VI)}$  происходит в растворах, содержащих органические вещества (табл. 16).<sup>93,94</sup> В таких системах важными являются реакции  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  с органическими веществами (обозначим их  $\text{RH}_2$ ). В результате этих процессов

**Таблица 16.** Выходы восстановления  $\text{U(VI)}$  при  $\gamma$ -радиолизе деаэрированных растворов  $\text{U(VI)}$ , содержащих органические вещества  $\text{RH}_2$ .<sup>93,94</sup>

| $\text{RH}_2$                                        | $[\text{RH}_2]$ , моль $\cdot$ л <sup>-1</sup> | $G[-\text{U(VI)}]$ , ион $\cdot$ (100 эВ) <sup>-1</sup> |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{OH}$                               | 0.1                                            | 2.6                                                     |
| $\text{CH}_3\text{OH}$                               | 0.5                                            | 3.0                                                     |
| $\text{CH}_3\text{OH}$                               | 1.0                                            | 3.0                                                     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                      | 0.5                                            | 3.2                                                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$                         | 0.5                                            | 3.6                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 0.01                                           | 0.7                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 0.05                                           | 0.8                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 0.1                                            | 0.9                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 0.2                                            | 1.0                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 0.5                                            | 1.1                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 0.75                                           | 1.3                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                          | 1.0                                            | 1.3                                                     |
| $\text{HCOOH}$                                       | 0.1                                            | 2.3                                                     |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. <sup>a</sup> ) | 0.005                                          | 0                                                       |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. <sup>a</sup> ) | 0.01                                           | 0.3                                                     |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. <sup>a</sup> ) | 0.1                                            | 2.3                                                     |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. <sup>a</sup> ) | 0.3                                            | 2.7                                                     |

<sup>a</sup> Оценено по рисунку, приведенному в работе<sup>93</sup>.

образуется радикал  $\text{RH}$ , способный восстанавливать  $\text{U(VI)}$ . Ионы  $\text{U(V)}$ , возникающие при восстановлении  $\text{U(VI)}$ , затем диспропорционируют с образованием  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$ . Отметим, что возникновение  $\text{U(V)}$  как промежуточного продукта при радиолитическом восстановлении  $\text{U(VI)}$  и окислении  $\text{U(IV)}$  доказано электрохимическим методом.<sup>1</sup>

На образование одного иона  $\text{U(IV)}$  требуются два радикала-восстановителя или два радикала  $\text{OH}$ . Пероксид водорода окисляет  $\text{U(IV)}$  до  $\text{U(V)}$  или  $\text{U(V)}$  до  $\text{U(VI)}$ , появившийся при этом радикал  $\text{OH}$  реагирует с  $\text{RH}_2$ . Поэтому при полном захвате радикалов  $\text{OH}$  органическим веществом теоретический выход восстановления  $\text{U(VI)}$  должен быть равен  $(G_{e_{aq}^-} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}})/2 = 3.3$  ион  $\cdot$  (100 эВ)<sup>-1</sup> (см. табл. 1). (Это значение справедливо при условии, что  $\text{RH}$  восстанавливает  $\text{U(VI)}$ .) В присутствии *трет*-бутанола реакция восстановления органическим радикалом не имеет места: свободный радикал, образующийся при взаимодействии *трет*-бутанола с радикалами  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ , не является восстановителем (см. табл. 16). Поскольку гидратированные электроны в этой системе не только восстанавливают  $\text{U(VI)}$ , но и реагируют с  $\text{H}^+$ , образуя атомы  $\text{H}$ , которые могут частично взаимодействовать с *трет*-бутанолом, для выхода восстановления можно записать следующее выражение:

$$G[-\text{U(VI)}] = G[\text{U(IV)}] < \frac{1}{2}(G_{e_{aq}^-} + G_{\text{H}} - G_{\text{H}_2\text{O}_2}), \quad (3)$$

т.е.  $G[-\text{U(VI)}]$  должен быть менее 1.4 ион  $\cdot$  (100 эВ)<sup>-1</sup>.

Как показано в работе<sup>93</sup>, выход восстановления  $\text{U(VI)}$  в растворах, содержащих  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , уменьшается при введении серной кислоты. Это можно объяснить конкуренцией  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{HSO}_4^-$  за радикалы  $\text{OH}$  (константы скорости соответствующих реакций сопоставимы<sup>95</sup>). В случае первых двух веществ образуются радикалы-восстановители, а в реакции с  $\text{HSO}_4^-$  возникает радикал-окислитель, который, как и радикал  $\text{OH}$ , способен окислить  $\text{U(IV)}$  и  $\text{U(V)}$ .

При высоких концентрациях органических веществ происходит частичное подавление рекомбинации радикалов  $\text{OH}$  в шпорах, что обуславливает увеличение выхода восстановления  $\text{U(VI)}$ .<sup>94</sup>

Восстановление  $\text{U(VI)}$  наблюдается<sup>96</sup> также в азотнокислых растворах, содержащих сульфониламид. Последний реагирует с азотистой кислотой и радикалами  $\text{NO}_3$ , обра-

зующимися в этой системе, защищая тем самым U(V) и U(IV) от обратного окисления. Выход восстановления U(VI) равен  $1.3 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ .

Радиолитические процессы в водных растворах U(IV) были объектом нескольких экспериментальных и компьютерных исследований.<sup>97</sup> В деаэрированных хлорнокислых растворах U(IV) окисляется до U(VI).<sup>1</sup> Выход окисления увеличивается с ростом концентрации U(IV) и достигает в  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HClO}_4$  значения  $2.45 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при  $[U(IV)] = 0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . При более высоких концентрациях U(IV) выход несколько уменьшается. В ряде случаев определяли параллельно  $G[-U(IV)]$  и  $G(\text{H}_2)$ . Найдено, что  $G(\text{H}_2)$  значительно выше  $G_{\text{H}_2}$ . В рассматриваемой системе наиболее важными процессами являются окисление U(IV) радикалами OH и пероксидом водорода, U(V) — атомами H, диспропорционирование U(V), восстановление U(IV), U(V) и U(VI) гидратированными электронами, взаимодействие U(III) с U(V) и U(VI). С учетом всех реакций и данных табл. 1 значение  $G[-U(IV)]$ , равное  $G[U(VI)]$ , составляет  $2.3 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ .

Отмечено,<sup>44</sup> что в механизме окисления U(IV) можно не учитывать окисление U(III) (появившегося при восстановлении U(IV)) атомами H, поскольку U(III) быстро реагирует с U(V) и U(VI), концентрации которых во много раз превышают стационарную концентрацию атомов H. Ионы U(V) долгоживущие, поэтому их концентрации при  $\gamma$ -радиолизе относительно высокие.

В работе<sup>97</sup> проведено компьютерное моделирование радиолиза деаэрированных хлорнокислых растворов U(IV). К сожалению, в ней необоснованно принято, что в результате реакции U(VI) с  $\text{HO}_2$  образуется U(IV), а не комплекс U(VI) с  $\text{HO}_2$ .

$\gamma$ -Облучение деаэрированных сернокислых водных растворов U(IV), как и хлорнокислых, приводит к окислению U(IV).<sup>1</sup> В  $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе серной кислоты  $G[-U(IV)]$  возрастает при увеличении концентрации U(IV) и составляет  $2.0\text{--}2.4 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  в интервале концентраций последнего  $0.02\text{--}0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Дальнейшее повышение концентрации U(IV) обуславливает снижение выхода; в  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $G[-U(IV)]$  равен  $\sim 0.8 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Очевидно, механизмы радиолиза серно- и хлорнокислых растворов аналогичны. Уменьшение  $G[-U(IV)]$  при высоких концентрациях U(IV) вероятнее всего связано с частичным захватом ионами урана радикалов-восстановителей из шпор. Исследование радиолитического окисления U(IV) показало, что при повышенных температурах в окислении, наряду с OH и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , участвуют и атомы H, поэтому выход окисления выше, чем при комнатной температуре.

$\gamma$ -Радиолиз деаэрированных солянокислых водных растворов U(IV) исследовался в ряде работ.<sup>1, 57</sup> Обнаружено, что выход окисления уменьшается с ростом концентрации HCl и увеличивается при повышении концентрации U(IV), однако  $G[-U(IV)]$  гораздо меньше, чем в сернокислых растворах.

Процессы окисления U(IV) в сернокислых растворах, насыщенных воздухом, под действием  $\gamma$ - или рентгеновского излучений были предметом нескольких исследований (см.<sup>1</sup>). Отмечено, что радиолитическое окисление ионов U(IV) в рассматриваемой системе осложняется самопроизвольно протекающим окислением этих ионов кислородом воздуха. Начальные выходы окисления медленно возрастают при увеличении концентрации U(IV) и уменьшаются с ростом мощности дозы.

Радиолитическое окисление U(IV) в растворах  $0.5\text{--}3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$ , насыщенных воздухом, изучалось в работе<sup>98</sup>. Для связывания азотистой кислоты, окисляющей U(IV), в раствор вводился гидразин (до  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Найдено, что выходы окисления уменьшаются с ростом концентрации азотной кислоты. В присутствии U(VI) выход несколько снижается. В этой системе U(IV) окисляется радикалом  $\text{NO}_3$  (продуктом реакции OH с азотной кислотой и

$\text{NO}_3^-$ ), молекулярным кислородом и пероксидом водорода. Введенный в раствор U(VI) восстанавливается промежуточными продуктами окисления гидразина, вследствие чего уменьшается выход окисления U(IV).

Для математического описания радиолитического окисления U(IV) в азотнокислых растворах предложена схема, включающая 20 реакций.<sup>99</sup> После подбора неизвестных констант скорости эта модель, по-видимому, позволила получить результаты, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.

Выходы окисления U(IV) при радиолизе солянокислых растворов (мощность дозы  $0.39 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ ), насыщенных воздухом, ниже, чем в аэрированных сернокислых растворах.<sup>1</sup> Например, в растворе  $0.8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ , насыщенном воздухом, максимальный выход составляет  $7.8 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (см.<sup>57</sup>).

Трехвалентный уран при  $\gamma$ -радиолизе водных растворов окисляется до U(IV).<sup>1</sup> Так, в солянокислых растворах выход окисления достигает  $\sim 12 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Если принять, что окисление происходит при взаимодействии U(III) с H, OH,  $\text{Cl}_2^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то расчетное значение выхода окисления составит  $8.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Экспериментальная величина заметно выше. Возможно, растворы были недостаточно изолированы от попадания воздуха во время облучения.

## 2. $\alpha$ -Радиолиз кислых водных растворов урана

Преимущественно исследовалось окисление U(IV) в деаэрированных и аэрированных водных растворах различных кислот в процессе  $\alpha$ -радиолиза. Отмечено (см.<sup>1</sup>), что под действием  $\alpha$ -частиц радона на сернокислые растворы U(VI) восстановление последнего не происходит. Если воздействию  $\alpha$ -частиц радона подвергался раствор смеси U(IV) и U(VI), то происходило окисление U(IV). При исследовании  $\alpha$ -радиолиза деаэрированных сернокислых растворов U(IV) обнаружено, что выходы окисления U(IV) и образования молекулярного водорода уменьшаются при увеличении концентрации U(IV). Ионы U(IV) окисляются пероксидом водорода, радикалами OH и  $\text{HO}_2$ , а атомы H (гидратированные электроны в этой среде превращаются в H) восстанавливают образовавшийся U(VI).

$$G[-U(IV)] = \frac{1}{2} G_{\text{OH}} + G_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{3}{2} G_{\text{HO}_2} - \\ - [G_{\text{H}_2} - G(\text{H}_2)] - \frac{1}{2} (G_{\text{e}_{\text{aq}}} + G_{\text{H}}). \quad (4)$$

Расчет  $G[-U(IV)]$ , например, для  $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  раствора U(IV) в  $1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  с использованием величин первичных выходов продуктов  $\alpha$ -радиолиза воды, приведенных в табл. 2, дает величину, равную  $1.19 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Это несколько отличается от экспериментального значения ( $1.08 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ ). Причиной различий может быть то, что первичные выходы приведены для  $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а экспериментальное значение определялось в  $1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В аэрированных кислых растворах выход окисления U(IV) значительно выше, он возрастает при увеличении концентрации U(IV) и уменьшении мощности дозы.<sup>1</sup> Реакции, протекающие при  $\alpha$ -радиолизе растворов, насыщенных воздухом, такие же, что и при  $\gamma$ -радиолизе. Высокие значения выходов окисления и их зависимость от мощности дозы при  $\alpha$ - и  $\gamma$ -радиолизе свидетельствуют о цепном механизме процесса окисления U(IV).

Изучение влияния энергии гелионов (т.е. линейной передачи энергии) на величину  $G[U(VI)]$  при окислении U(IV) в  $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенных кислородом или азотом, показало, что для растворов, насыщенных кислородом, выходы увеличивались с ростом энергии гелио-

нов, тогда как для растворов, насыщенных азотом, наблюдалась противоположная зависимость.<sup>100</sup>

В работе<sup>101</sup> исследовано окисление U(IV) в 0.2–11.5 моль·л<sup>-1</sup> растворах HClO<sub>4</sub> под действием интенсивного  $\alpha$ -излучения <sup>244</sup>Cm. Последний вводился в раствор в виде сухой соли или раствора. В первом случае выход окисления составлял 1.6 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> в 0.2–1 моль·л<sup>-1</sup> растворах HClO<sub>4</sub> и постепенно возрастал при увеличении концентрации кислоты до ~6 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> в 10–11 моль·л<sup>-1</sup> растворах HClO<sub>4</sub> ([U(IV)] = 6.6·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>). Показано, что выход почти не зависит от мощности дозы, но увеличивается с ростом концентрации U(IV). Если кюриум вводится в виде раствора, то выходы окисления составляют 2.7, 7.5 и 50 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> при концентрациях HClO<sub>4</sub> 0.2, 4 и 7 моль·л<sup>-1</sup>. Очевидно, последняя величина сильно завышена. Окисление U(IV) происходит в результате тех же реакций, что и в сернокислых растворах. Более высокие выходы могут быть связаны с появлением продуктов разложения HClO<sub>4</sub> (ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) в результате радиолиза.

Найдено,<sup>101</sup> что выход окисления U(IV) в азотнокислых растворах при радиолизе под действием  $\alpha$ -частиц <sup>244</sup>Cm уменьшается с увеличением содержания HNO<sub>3</sub>. Выходы равны ~2 и ~1 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> при концентрациях кислоты соответственно 0.5–1 и 2–8 моль·л<sup>-1</sup>. Дальнейшее повышение концентрации HNO<sub>3</sub> приводит к снижению выхода почти до нуля. Выход в азотнокислых растворах меньше, чем в серно- и хлорнокислых. Это обусловлено образованием HNO<sub>2</sub>, которая реагирует с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и, возможно, с HO<sub>2</sub>.

## V. Нептуний

В литературе имеется обширная информация об особенностях радиолитических превращений ионов нептуния в кислых, карбонатных и щелочных растворах под действием  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучений.

### 1. $\gamma$ -Радиолиз кислых водных растворов нептуния

$\gamma$ -Радиолиз азрированных хлорнокислых растворов Np(VI) приводит к накоплению Np(V), причем  $G[-Np(VI)] = G[Np(V)] = 2.4$  ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> (см.<sup>102</sup>). Механизм процесса в слабокислом растворе включает реакции Np(VI) с e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, H, HO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также обратное окисление Np(V) радикалами OH, расчетное значение  $G[-Np(VI)]$  (или  $G[Np(V)]$ ) равно 2.3 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Выход, измеренный в работе<sup>102</sup>, совпадает с этим значением. Однако в более ранних публикациях (они рассмотрены в книге<sup>1</sup>) приводятся значения от 4.0 до 6.7 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> в зависимости от концентраций Np(VI) и HClO<sub>4</sub>. Одна из возможных причин столь больших выходов — наличие органических примесей в использованных растворах. Однако в 3.4 моль·л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub>  $G[-Np(VI)]$  составляет 1.9 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Такое низкое значение может быть обусловлено замедлением восстановления Np(VI) пероксидом водорода и радикалами HO<sub>2</sub>, а также некоторым участием HO<sub>2</sub> в окислении образовавшегося Np(V).

Радиолитическое поведение Np(V) в азрированных хлорнокислых растворах подробно исследовано в работе<sup>102</sup>. Найдено, что Np(V) в этих растворах достаточно устойчив. В частности, в 1 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> образование Np(VI) наблюдается лишь при сравнительно больших дозах излучения. В присутствии акцепторов, трансформирующих гидратированные электроны и атомы H в радикалы OH, Np(V) под действием  $\gamma$ -излучения необратимо окисляется до Np(VI).<sup>102</sup> В растворах с pH  $\geq 4$  в качестве такого акцептора была использована закись азота. Начальный выход окисления  $G[-Np(V)]$ , равный  $G[Np(VI)]$ , составил 2.1 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. При pH  $\leq 1$  акцептором служил триоксид селена, который, реагируя с H, образует XeO<sub>2</sub> и OH. Отметим, что в этой системе в радикалы OH превращаются также HO<sub>2</sub> и в

конечном итоге пероксид водорода. Выход окисления зависит от концентрации XeO<sub>3</sub>, увеличиваясь от 6 для 1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> XeO<sub>3</sub> до 13.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> для 2·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> XeO<sub>3</sub>. Механизм радиолитического окисления Np(V) в присутствии рассмотренных акцепторов обсужден в работе<sup>1</sup>.

В сернокислых растворах исследовались радиолитические процессы восстановления Np(VI) и окисления Np(IV). Восстановление Np(VI) в этих растворах описано в ряде публикаций (их обсуждение см.<sup>1</sup>). Выходы восстановления изменяются от 4.5–5.0 в ~10<sup>-3</sup>–10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 2.5–3.0 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> в ~0.4–0.5 моль·л<sup>-1</sup> растворах этой кислоты.

Механизмы восстановления Np(VI) в серно- и хлорнокислых растворах аналогичны. Расчетная величина выхода восстановления в этих растворах 2.3 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Экспериментальные значения  $G[-Np(VI)]$  в сернокислых растворах выше, вероятно, из-за присутствия органических примесей.<sup>1</sup>

Методом импульсного радиолиза исследовано<sup>103</sup> восстановление Np(VI) в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> гетерополисином PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Измерена константа скорости соответствующей реакции, составившая 3.2·10<sup>8</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Это значение меньше констант скорости диффузионного предела реакций разноименно заряженных ионов. Кинетические ограничения в процессе переноса электрона, вероятно, связаны с делокализацией избыточного электрона на атомах вольфрама, экранированных атомами кислорода, несущими отрицательный заряд.<sup>104</sup>

Радиолитическое окисление Np(IV) до Np(V) в сернокислых водных растворах исследовалось рядом авторов (обзор их работ см.<sup>1</sup>). В частности, найдено, что в азрированных растворах выход увеличивается от ~13 до 15 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> при переходе от 1·10<sup>-2</sup> к 0.4 моль·л<sup>-1</sup> раствору H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Окисление Np(IV) в азрированных растворах происходит в реакциях с HO<sub>2</sub> (этот радикал образуется при взаимодействии H с O<sub>2</sub>), OH и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Поэтому теоретическое значение  $G[-Np(IV)]$  равно 15.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> для 0.4–0.5 моль·л<sup>-1</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эта величина незначительно отличается от экспериментальной.

В литературе имеются данные о радиолитических процессах восстановления Np(VI) и окисления Np(IV) в азотнокислых растворах.

Под действием быстрых электронов или  $\gamma$ -излучения в растворах Np(VI) в 1·10<sup>-3</sup>–2 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> образуются ионы Np(V).<sup>1,4</sup> Выходы восстановления уменьшаются с ростом концентрации азотной кислоты или мощности дозы. Другой особенностью радиолиза этих растворов является наличие индукционного периода при высоких концентрациях HNO<sub>3</sub>.

При  $\gamma$ -радиолизе азрированных азотнокислых растворов Np(VI) промежуточными продуктами являются NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (реакция e<sub>aq</sub><sup>-</sup> с NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), HNO<sub>3</sub><sup>-</sup> (реакция H с NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и NO<sub>3</sub> (реакции OH с HNO<sub>3</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и прямое действие ионизирующего излучения на нитрат-ион). При малых концентрациях NO<sub>3</sub><sup>-</sup> возможна реакция H с O<sub>2</sub>. Радикал OH может участвовать в окислении образовавшегося Np(V), но при низких дозах этим процессом пренебрегают. Ион-радикалы NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HNO<sub>3</sub><sup>-</sup> в кислой среде превращаются в NO<sub>2</sub>, который, реагируя с водой, образует HNO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В концентрированных растворах азотной кислоты радикалы NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub> появляются также в результате прямого действия ионизирующего излучения на HNO<sub>3</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (см.<sup>6</sup>).

Радикал NO<sub>3</sub> окисляет Np(V), димеризуется и гидролизуется. В последнем процессе образуются NO<sub>2</sub> и пероксид водорода. Димер N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> может восстанавливать Np(VI).<sup>1</sup> Димеризация радикалов NO<sub>3</sub> играет заметную роль в концентрированных растворах азотной кислоты, когда эти радикалы образуются с большим выходом при взаимодействии NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и HNO<sub>3</sub> с OH, а также в результате прямого

действия ионизирующего излучения на растворенное вещество. Кроме того, необходимо учитывать захват нитрат-ионами радикалов-восстановителей в шпорах. Азотистая кислота восстанавливает  $\text{Np(VI)}$  и разрушает пероксид водорода. С ростом концентрации  $\text{H}^+$  скорость реакции этой кислоты с  $\text{Np(VI)}$  уменьшается, скорость реакции с пероксидом водорода увеличивается.

В аэрированных  $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  восстановление  $\text{Np(VI)}$  происходит в реакциях с радикалом  $\text{HO}_2$ , пероксидом водорода и азотистой кислотой. В этих растворах взаимодействием  $\text{HNO}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно пренебречь. Образовавшийся  $\text{Np(V)}$  окисляется радикалами  $\text{NO}_3$  и  $\text{OH}$ . В растворах с концентрацией  $\text{HNO}_3$  1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  и выше механизм радиолитических превращений несколько иной: во-первых, атомы водорода расходятся в реакции с  $\text{NO}_3^-$ , а процесс взаимодействия  $\text{H}$  с  $\text{O}_2$  играет незначительную роль; во-вторых, скорости реакций  $\text{Np(VI)}$  с  $\text{HO}_2$  и  $\text{HNO}_2$  уменьшаются; в-третьих, реакция между  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ускоряется; в-четвертых, имеет место восстановление  $\text{Np(V)}$  азотистой кислотой. Снижение мощности дозы приводит к уменьшению концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HNO}_2$  и, следовательно, скорости реакции между ними и тем самым к увеличению доли  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HNO}_2$ , реагирующих с  $\text{Np(VI)}$ .

Существование «индукционного периода» в концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  можно объяснить тем, что реакция между  $\text{Np(VI)}$  и пероксидом водорода в этих растворах протекает медленно, и  $\text{Np(V)}$  появляется только после накопления в растворе достаточного количества  $\text{HNO}_2$ .

Влияние  $\text{U(VI)}$  на радиолитическое восстановление  $\text{Np(VI)}$  в азотнокислых растворах исследовано в работе<sup>1</sup>. Увеличение концентрации  $\text{U(VI)}$  приводит к повышению выхода  $\text{Np(V)}$ . Постулирована важная роль катион-катионного комплекса  $\text{U(VI)}$  с  $\text{Np(V)}$  в этом процессе. Однако позднее показано,<sup>105</sup> что для объяснения радиолитических превращений в рассматриваемой системе идею о катион-катионном взаимодействии можно не привлекать. Отмечено,<sup>1</sup> что введение  $\text{Ce(IV)}$  (до  $\sim 2 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) не оказывает влияния на выход  $\text{Np(V)}$ .

Под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Np(IV)}$  в аэрированных и дезаэрированных азотнокислых растворах окисляется до  $\text{Np(V)}$  (при концентрациях  $\text{HNO}_3$  от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 0.5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) и  $\text{Np(VI)}$ .<sup>1,106</sup> Выход окисления  $\text{Np(IV)}$  в аэрированных растворах зависит от концентрации азотной кислоты: сначала он увеличивается от 7 до 9 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при возрастании  $[\text{HNO}_3]$  от  $5 \cdot 10^{-3}$  до 0.1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , затем уменьшается до 1.5–2.6 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при  $[\text{HNO}_3] = 1 - 6$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ . В дезаэрированных растворах этот выход почти постоянный — 4.0–4.6 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  ( $[\text{HNO}_3] = 5 \cdot 10^{-3} - 0.4$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>1,106</sup>

В дезаэрированных растворах при  $\gamma$ -радиолизе образуются  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  и  $\text{HNO}_2$ , происходит взаимодействие  $\text{Np(IV)}$  с  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $e_{\text{aq}}^-$ , а также  $\text{Np(III)}$  с  $\text{Np(V)}$ . Значение реакции между  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  невелико. Образованием  $\text{NO}_3$  под действием ионизирующего излучения при  $[\text{HNO}_3] \leq 0.4$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  можно пренебречь. Предполагается, что  $\text{HNO}_2$  не взаимодействует с  $\text{Np(IV)}$ . При концентрациях  $\text{HNO}_3$ , равных 0.1 и 0.4 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , реакции  $\text{Np(IV)}$  с  $e_{\text{aq}}^-$  и, следовательно,  $\text{Np(III)}$  с  $\text{Np(V)}$  можно не учитывать. Для таких растворов

$$G[-\text{Np(IV)}] = G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4.55 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}.$$

Экспериментальные значения  $G[-\text{Np(IV)}]$  при указанных концентрациях  $\text{HNO}_3$  близки к этой величине. Более низкие значения  $G[-\text{Np(IV)}]$  при малых концентрациях  $\text{HNO}_3$  обусловлены протеканием реакций  $\text{Np(IV)}$  с  $e_{\text{aq}}^-$  и  $\text{Np(III)}$  с  $\text{Np(V)}$ .

В  $5 \cdot 10^{-3} - 0.5$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$ , насыщенных воздухом, выход окисления  $\text{Np(IV)}$  должен быть выше, чем в дезаэрированных растворах. Это вызвано появлением радикалов  $\text{HO}_2$  (реакция  $\text{H}$  с  $\text{O}_2$ ), которые окисляют  $\text{Np(IV)}$ . В

аэрированных 1–6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  реакция с  $\text{HO}_2$  не играет роли,  $\text{H}_2\text{O}_2$  полностью взаимодействует с  $\text{HNO}_2$ , а радикалы  $\text{OH}$  переходят в  $\text{NO}_3$ . Выход  $\text{NO}_3$  больше  $G_{\text{OH}}$  из-за прямого действия ионизирующего излучения на  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{HNO}_3$ . Однако  $G[-\text{Np(IV)}] < G_{\text{OH}}$ . Это, вероятно, вызвано тем, что в реакции  $\text{Np(IV)}$  с  $\text{NO}_3$  расходятся не все радикалы  $\text{NO}_3$ ; часть их может гидролизаться и участвовать в окислении азотистой кислоты. Снижение концентрации  $\text{Np(IV)}$  стимулирует побочные реакции  $\text{NO}_3$ .

По данным работы<sup>107</sup>, при длительном облучении азотнокислых растворов четырехвалентного нептуния в них устанавливаются стационарные (равновесные, как заявлено в цитируемой работе) концентрации  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Np(VI)}$ . Например, при концентрациях  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{HNO}_3$ , равных  $3 \cdot 10^{-3}$  и 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , стационарные концентрации составляют  $7.5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  ( $\text{HNO}_2$ ), 3, 92 и 5% ( $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Np(VI)}$  соответственно). Для концентраций  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{HNO}_3$   $3 \cdot 10^{-3}$  и 6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  они равны  $1.6 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , 36, 40 и 24% соответственно. Как видно, при увеличении концентрации азотной кислоты возрастают стационарные концентрации  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(VI)}$ . Такое изменение связано с протеканием реакции между  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{HNO}_2$ , а также диспропорционированием  $\text{Np(V)}$ .

## 2. $\alpha$ -Радиолиз кислых водных растворов нептуния

$\alpha$ -Радиолиз четырех- и шестивалентного нептуния исследован в хлорно- и азотнокислых растворах. Под действием собственного  $\alpha$ -излучения  $\text{Np(VI)}$  в 0.48–1.7 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HClO}_4$  переходит в  $\text{Np(V)}$ .<sup>1</sup> Константа скорости восстановления для 0.044–0.3 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворов  $\text{Np(VI)}$  равна  $3.1 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ . По этой величине, значению периода полураспада  $^{237}\text{Np}$  ( $2.2 \cdot 10^6$  лет) и энергии  $\alpha$ -частиц (4.8 МэВ) найдено, что  $G[\text{Np(V)}]$  составляет 6.4 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ .

При  $\alpha$ -радиолизе происходят те же процессы, что и при  $\gamma$ -радиолизе. Теоретическая величина выхода восстановления (при полном захвате ионами  $\text{Np(VI)}$  радикалов-восстановителей — предшественников  $\text{H}_2$  из шпор) равна 5.8 или 6.5 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  в зависимости от того, какое значение  $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (приведенное в табл. 2 или в работе<sup>108</sup>) использовано в расчетах.

В статье<sup>108</sup> изложены результаты исследования восстановления  $\text{Np(VI)}$  (концентрация от  $1.5 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) в хлорнокислых растворах под действием  $\alpha$ -излучения  $^{244}\text{Cm}$ . Показано, что из-за низкого содержания  $\text{Np(VI)}$  и высокой кислотности реакция  $\text{Np(VI)}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает медленно, и к моменту измерения концентраций  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Np(V)}$  она не заканчивается. Например, для раствора, содержащего  $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Np(VI)}$  и 1.0 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  (мощность дозы 2.25 Гр  $\cdot \text{с}^{-1}$ ), выходы восстановления равны 1.6 и 3.5 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  соответственно к моменту измерения и после завершения указанной реакции.

Нептуний(IV) в аэрированных хлорнокислых растворах под действием  $\alpha$ -частиц окисляется до  $\text{Np(V)}$  (при  $[\text{HClO}_4] < 1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) или до  $\text{Np(VI)}$  (при  $[\text{HClO}_4] > 1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>107</sup> Значения выходов равны 0.8–1.8 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  в зависимости от концентраций кислоты и  $\text{Np(IV)}$ .

При  $\alpha$ -радиолизе аэрированных растворов  $\text{Np(IV)}$ , когда  $[\text{HClO}_4] < 1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ , протекают реакции  $\text{H}$  с  $\text{O}_2$ ,  $\text{Np(IV)}$  с  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{Np(III)}$  с  $\text{Np(V)}$ . Следует принять во внимание и частичный захват ионами  $\text{Np(IV)}$  (их концентрация была достаточно высока) радикалов-восстановителей в шпорах. Выход  $\text{Np(IV)}$  рассчитывается по формуле

$$G[-\text{Np(IV)}] = 3(G_{\text{H}} + G_{\text{HO}_2}) + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{e_{\text{aq}}^-} - 2QG_{\text{H}_2}, \quad (5)$$

где  $Q$  — коэффициент, характеризующий долю радикалов-восстановителей, захваченных ионами  $\text{Np(IV)}$  в шпорах.

Минимальное значение выхода окисления должно иметь место при полном захвате ионами  $\text{Np(IV)}$  радикалов-восстановителей в шпорах. Это значение составляет  $\sim 0.9\text{--}1.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ .

При  $\alpha$ -облучении растворов  $\text{Np(V)}$  в  $4\text{--}6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  наблюдается «индукционный период»,<sup>107</sup> в течение которого  $\text{Np(VI)}$  не появляется, но происходит накопление небольших количеств  $\text{Np(IV)}$ .

Преращения  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(VI)}$  в азотнокислых растворах под действием  $\alpha$ -излучения исследовались неоднократно (см.<sup>1,4</sup>). Как  $\text{Np(IV)}$ , так и  $\text{Np(VI)}$  под действием  $\alpha$ -частиц переходят в  $\text{Np(V)}$ . Данные о выходах этих процессов приведены в табл. 17.

Выход восстановления  $\text{Np(VI)}$  при  $\alpha$ -радиолизе его азотнокислых растворов определяется, по существу, теми же реакциями, что и при  $\gamma$ -радиолизе. Расчетный выход для раствора  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  составляет  $3.4 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ , что близко к экспериментальному значению.<sup>1</sup> При увеличении концентрации  $\text{HNO}_3$  до  $\sim 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  выход  $G[-\text{Np(VI)}]$  возрастает до  $6.6 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Это обусловлено подавлением нитрат-ионами процесса образования  $\text{H}_2$  в шпорах. При полном подавлении этого процесса  $G[-\text{Np(VI)}]$  должен быть равен  $6.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Причины уменьшения выхода при  $[\text{HNO}_3] \geq 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  те же, что и при  $\gamma$ -радиолизе.

Окисление  $\text{Np(IV)}$  в растворе  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  должно осуществляться в реакциях с  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кроме того,  $\text{Np(IV)}$  может восстанавливаться радикалами-восстановителями (предшественниками  $\text{H}_2$ ), которые он захватывает в шпорах. С ростом концентрации  $\text{HNO}_3$  нитрат-ионы захватывают все большее количество радикалов-восстановителей в шпорах; выход должен уменьшаться. Однако вследствие низкой мощности дозы реакция между  $\text{HNO}_2$  и пероксидом водорода протекает медленно;  $\text{H}_2\text{O}_2$  расходуется преимущественно на окисление  $\text{Np(IV)}$ , поэтому выход процесса увеличивается.

Изучение поведения ионов нептуния в азотнокислых растворах при более высокой мощности дозы  $\alpha$ -излучения, создаваемой  $^{244}\text{Cm}$ , показало,<sup>109,110</sup> что  $\text{Np(VI)}$  в  $0.11 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  восстанавливается до  $\text{Np(V)}$  полностью, однако при более высоких концентрациях кислоты ( $0.33$  и  $0.62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) устанавливаются стационарные состояния  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Np(V)}$ . В  $1.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  при дозе  $30\text{--}40 \text{ кГр}$  появляется  $\text{Np(IV)}$ . С увеличением мощности дозы или концентрации кислоты содержание  $\text{Np(IV)}$  повышается. Рост мощности дозы приводит к уменьшению выхода восстановления. Например, в растворе, содержащем  $0.62 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  и  $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Np(VI)}$ ,  $G[-\text{Np(VI)}]$  уменьшается от  $3.5$  до  $2.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при

**Таблица 17.** Выходы восстановления  $\text{Np(VI)}$  и окисления  $\text{Np(IV)}$  при  $\alpha$ -радиолизе азотнокислых растворов нептуния (концентрации нептуния  $\sim 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).<sup>1,4</sup>

| $[\text{HNO}_3]$ ,<br>$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | $G$ ,<br>$\text{ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ | $[\text{HNO}_3]$ ,<br>$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ | $G$ ,<br>$\text{ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Восстановление,<br>мощность дозы $2.7 \cdot 10^{-3}$    |                                                   | Окисление,<br>мощность дозы $2.7 \cdot 10^{-2}$         |                                                   |
| $1.0 \cdot 10^{-3}$                                     | $3.0\text{--}3.2$                                 | $5.0 \cdot 10^{-3}$                                     | $2.3$                                             |
| $1.0 \cdot 10^{-2}$                                     | $5.0$                                             | $1.0 \cdot 10^{-2}$                                     | $2.6$                                             |
| $0.1$                                                   | $6.0$                                             | $5.0 \cdot 10^{-2}$                                     | $3.0$                                             |
| $0.5$                                                   | $6.6^a$                                           | $0.1$                                                   | $3.4$                                             |
| $1.0$                                                   | $5.7^a$                                           | $0.3$                                                   | $3.8$                                             |
| $2.0\text{--}2.1$                                       | $4.2$                                             | $0.5$                                                   | $4.2$                                             |
|                                                         |                                                   | $1.0$                                                   | $4.0$                                             |

<sup>a</sup> Для этих данных в работе<sup>4</sup> не указана мощность дозы.

увеличении мощности дозы от  $1.65$  до  $4.56 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ , что, очевидно, связано с протеканием реакции между  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см.<sup>109</sup>).

Под действием того же вида излучения  $\text{Np(IV)}$  окисляется, превращаясь в  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Np(VI)}$ . В растворах с  $[\text{HNO}_3] < 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при достаточно большой дозе происходит полное окисление  $\text{Np(IV)}$ , образуются  $\text{Np(V)}$  ( $80\text{--}95\%$ ) и  $\text{Np(VI)}$ .<sup>109</sup> Выход окисления уменьшается с ростом мощности дозы. Так, в растворе, содержащем  $0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  и  $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Np(IV)}$ , значение  $G[-\text{Np(IV)}]$  снижается от  $1.4$  до  $0.4 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при увеличении мощности дозы от  $0.65$  до  $4.9 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ . Этот эффект обусловлен ускорением взаимодействия  $\text{HNO}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В растворах с  $[\text{HNO}_3] > 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  устанавливаются стационарные состояния  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Np(VI)}$ . С повышением концентрации кислоты доли  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(VI)}$  увеличиваются, а доля  $\text{Np(V)}$  уменьшается.<sup>112</sup>

Возможность компьютерного моделирования изменений валентных состояний ионов нептуния в азотнокислых растворах при  $\alpha$ - и  $\gamma$ -радиолизе показана в работах<sup>111–116</sup>. Составлена схема из 26 реакций, которая при использовании экспериментальных величин радиационно-химических выходов и известных значений констант скорости ряда реакций дала возможность удовлетворительно описать процессы радиолитического окисления  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(V)}$ , а также восстановления  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Np(V)}$  в  $1\text{--}6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$ .

Измерение растворимости гидроксидов  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(V)}$  в  $5.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{NaCl}$  при длительном выдерживании системы показало,<sup>117</sup> что растворимость гидроксида  $\text{Np(IV)}$  со временем увеличивается вследствие  $\alpha$ -радиолиза. Растворимость образцов  $\text{Np(IV)}$  и  $\text{Np(V)}$  составляет  $10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при  $\text{pH } 8\text{--}13$ .

### 3. $\gamma$ -Радиолиз щелочных водных растворов нептуния

Разработка радиолитического метода получения семивалентных нептуния, плутония и америция — важное достижение радиационной химии водных растворов. Семивалентные актиниды образуются в результате облучения щелочных растворов ионов шестивалентных актинидов в присутствии акцепторов гидратированного электрона.

Радиолитический метод получения  $\text{Np(VII)}$  был разработан авторами публикаций<sup>118,119</sup>. Он состоит в  $\gamma$ -облучении щелочного ( $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaOH}$ ) раствора  $\text{Np(VI)}$  ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), насыщенного  $\text{N}_2\text{O}$ . Закись азота, взаимодействуя с  $e_{\text{aq}}^-$ , образует ион-радикал  $\text{O}^-$ . В отсутствие  $\text{N}_2\text{O}$  гидратированный электрон восстанавливает образовавшийся  $\text{Np(VII)}$  и реагирует с  $\text{Np(VI)}$ . Наряду с  $\text{N}_2\text{O}$ , в качестве акцепторов гидратированных электронов использовались ионы  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ ,  $\text{BrO}^-$  и  $\text{BrO}_4^-$ . Подробно особенности метода, выходы  $\text{Np(VII)}$  при различных экспериментальных условиях и механизм окисления рассмотрены в монографии<sup>1</sup>.

Методом импульсного радиолиза оценена константа скорости реакции  $\text{Np(VII)}$  с  $\text{Np(V)}$ .<sup>54</sup> В  $0.033\text{--}2.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{LiOH}$  она равна  $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В растворах  $\text{NaOH}$  реакция протекает медленнее.

При  $\gamma$ -радиолизе бикарбонатных или карбонатных растворов  $\text{Np(VI)}$  ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), насыщенных  $\text{N}_2\text{O}$ , а также растворов, содержащих  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , образования  $\text{Np(VII)}$  не происходит.<sup>53</sup> Незначительное количество  $\text{Np(VII)}$  появляется в  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при введении  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaOH}$ . Увеличение концентрации  $\text{NaOH}$  до  $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  обуславливает накопление  $3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Np(VII)}$ ; в растворе с  $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaOH}$  практически весь  $\text{Np(VI)}$  переходит в  $\text{Np(VII)}$ . В этой системе образование  $\text{Np(VII)}$  в присутствии  $\text{N}_2\text{O}$  происходит без «индукционного периода», и полное превращение  $\text{Np(VI)}$  в  $\text{Np(VII)}$  наблюдается при дозе облучения  $\sim 600 \text{ Гр}$ . Выход  $\text{Np(VII)}$  увеличивается от  $0.7$  до  $4.8 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  с ростом концентрации  $\text{NaOH}$  от  $0.02$  до  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , затем не-

сколько снижается (до  $4.1 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при  $[\text{NaOH}] = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Очевидно, в рассматриваемых растворах важную роль играет реакция  $\text{Np(VI)}$  с  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Нептуний(VI) в карбонатном растворе не окисляется. Это объясняется высоким окислительно-восстановительным потенциалом пары  $\text{Np(VII)}/\text{Np(VI)}$ , а также тем, что  $\text{Np(VI)}$  в этих условиях существует в виде  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  (см.<sup>53</sup>). При подщелачивании раствора появляется ион  $(\text{NpO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})^{2-}$ , и с этой частицей реагирует ион-радикал  $\text{CO}_3^{\cdot -}$ . По-видимому, процесс окисления заключается в переносе электрона от  $\text{Np(VI)}$  к  $\text{CO}_3^{\cdot -}$ .

При облучении азрированных щелочных растворов  $\text{Np(VII)}$  образуется  $\text{Np(VI)}$ .<sup>1</sup> Если доза облучения более 300 Гр и  $[\text{NaOH}] = 0.5 - 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , выход восстановления равен  $2.2 - 2.4 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Это согласуется с расчетным значением, составляющим  $2.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ .

В работах<sup>120, 121</sup> исследовано восстановление  $\text{Np(VI)}$  и  $\text{Np(V)}$  в азрированных щелочных растворах под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ . Обнаружено, что  $\text{Np(VI)}$  восстанавливается до  $\text{Np(V)}$  и затем до  $\text{Np(IV)}$ . Выход практически не зависит от концентрации щелочи в исследованном диапазоне (от 0.9 до  $8.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и составляет  $1.4 - 1.6 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (при дозах менее 650 Гр). Однако при увеличении дозы он уменьшается.

Выход существенно повышается в присутствии органических веществ, являющихся акцепторами ион-радикалов  $\text{O}^{\cdot -}$ . В растворе, содержащем  $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaOH}$  и  $0.013 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ионов этилендиаминтетраацетата, выход равен 8.5 (при дозе 109 Гр). Если раствор содержит  $1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaOH}$  и  $0.26 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  формиат-ионов, то  $G[-\text{Np(VI)}] = 5.8 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (при дозах  $\leq 250$  Гр). При введении карбонат-ионов в раствор выход почти не изменяется. Восстановление  $\text{Np(VI)}$  в присутствии нитрита или нитрата при малых дозах облучения (до 2–3 кГр) не обнаруживается. Однако при сравнительно больших дозах (более 10 кГр) в растворах, содержащих  $\text{NO}_3^-$ , происходит образование пероксокомплекса  $\text{Np(V)}$ .<sup>63, 120, 121</sup>

Облучение азрированных щелочных растворов  $\text{Np(V)}$  приводит к образованию  $\text{Np(IV)}$ . Последний в виде гидроксида выпадает в осадок.

Следует отметить, что при  $\gamma$ -радиолизе щелочных водных растворов  $\text{Np(VI)}$ ,  $\text{Np(V)}$  или их смеси происходит специфический колебательный процесс.<sup>120–122</sup> Он заключается в периодическом изменении оптической плотности раствора. Сначала (при малых дозах) она уменьшается вследствие радиолитического восстановления, затем возрастает из-за рассеяния света, вызванного возникновением тонкодисперсной суспензии. Выдержка облученного раствора в течение нескольких часов приводит к коагуляции суспензии и выпадению осадка; оптическая плотность уменьшается. При повторном облучении вновь образуется тонкодисперсная суспензия и увеличивается оптическая плотность. Такое изменение оптического поглощения можно наблюдать до полного восстановления ионов нептуния до  $\text{Np(IV)}$ .

Механизм восстановления включает реакции ионов нептуния с  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^-$  и частичное обратное окисление восстановленных ионов радикалами  $\text{O}^{\cdot -}$  и  $\text{O}_3^{\cdot -}$ . На основе этого механизма получены следующие уравнения:<sup>120, 121</sup>

$$G[-\text{Np(VI)}] = G[\text{Np(V)}] = G_{e_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{OH}} \quad (6)$$

$$G[-\text{Np(VI)}] = G[\text{Np(IV)}] = \frac{1}{2}(G_{e_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{OH}}) \quad (7)$$

Очевидно, уравнение (6) справедливо для восстановления  $\text{Np(VI)}$  до  $\text{Np(V)}$ , а уравнение (7) — для восстановления  $\text{Np(VI)}$  до  $\text{Np(IV)}$ .

В случае раствора, содержащего  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  щелочи, для расчета выходов по уравнениям (6) и (7) можно использовать значения выходов продуктов радиолиза воды при pH 12–13 (см. табл. 1). Тогда выходы равны  $2.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (для восстановления до  $\text{Np(V)}$ ) и  $1.1 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (для восстановления до  $\text{Np(IV)}$ ). Значения  $1.4 - 1.6 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ , приведенные выше для доз менее 650 Гр, свидетельствуют о том, что при этих дозах образуются как  $\text{Np(V)}$ , так и  $\text{Np(IV)}$ .

Возрастание выходов восстановления для растворов, содержащих этилендиаминтетраацетат или формиат, объясняется взаимодействием этих веществ с ион-радикалами  $\text{O}^{\cdot -}$  и образованием при этом органических радикалов-восстановителей, способных восстановить дополнительное количество  $\text{Np(VI)}$ . Для этих систем уравнения (6) и (7) трансформируются в выражения

$$G[-\text{Np(VI)}] = G[\text{Np(V)}] = G_{e_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (8)$$

$$G[-\text{Np(VI)}] = G[\text{Np(IV)}] = \frac{1}{2}(G_{e_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}) \quad (9)$$

При подстановке численных значений выходы должны быть равны 8.0 (для восстановления до  $\text{Np(V)}$ ) и  $4.0 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (для восстановления до  $\text{Np(IV)}$ ). Экспериментальное значение для раствора, содержащего этилендиаминтетраацетат, близко к рассчитанному по уравнению (8), т.е. в этой системе при малых дозах восстановление  $\text{Np(VI)}$  идет только до  $\text{Np(V)}$ . Для раствора с добавкой формиата величина выхода ( $5.8 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при дозах менее 250 Гр) говорит о восстановлении  $\text{Np(VI)}$  до  $\text{Np(V)}$  и  $\text{Np(IV)}$ .<sup>120, 121</sup>

Образование пероксокомплекса  $\text{Np(V)}$  в растворах, содержащих нитрат, объясняется тем, что продукты радиолитических превращений  $\text{NO}_3^{\cdot -}$  защищают частично образующийся  $\text{Np(V)}$  от обратного окисления (ион-радикалами  $\text{O}^{\cdot -}$  и  $\text{O}_3^{\cdot -}$ ) до  $\text{Np(VI)}$  и от последующего восстановления до  $\text{Np(IV)}$  (по-видимому, продукт реакции  $\text{NO}_3^{\cdot -}$  с  $e_{\text{aq}}^-$  не способен восстанавливать  $\text{Np(VI)}$ ).<sup>63</sup> Тем самым после накопления достаточного количества  $\text{Np(V)}$  и израсходования значительной части  $\text{Np(VI)}$  создается возможность взаимодействия  $\text{Np(V)}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Восстановление  $\text{Np(V)}$  в азрированных щелочных растворах происходит в результате реакции с гидратированным электроном. Поскольку  $\text{Np(IV)}$  вследствие низкой растворимости в щелочах выпадает в осадок, его обратное окисление ион-радикалами  $\text{O}^{\cdot -}$  и  $\text{O}_3^{\cdot -}$ , если и протекает, то с малой скоростью. Гидратированный электрон в этой системе также реагирует с кислородом; однако  $\text{O}_2^-$  (и, очевидно,  $\text{HO}_2^-$ ) не способны восстанавливать  $\text{Np(V)}$ . Ион-радикалы  $\text{O}^{\cdot -}$  и  $\text{O}_3^{\cdot -}$  частично окисляют  $\text{Np(V)}$  до  $\text{Np(VI)}$ , а также реагируют с пероксидом водорода и  $\text{O}_2^-$ .

## VI. Плутоний

Превращения ионов плутония в растворах минеральных кислот под действием рентгеновского,  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучений исследовались многими авторами. Интерес к этим процессам вызван тем, что при растворении плутоний реагирует с продуктами радиолиза растворителя (воды и кислот), возникшими под воздействием радиоактивного излучения осколочных элементов и актинов. Близость окислительно-восстановительных потенциалов пар ионов плутония разной валентности обуславливает возможность их сосуществования в растворе. Этот факт необходимо учитывать при выделении, очистке и приготовлении соединений плутония.

### 1. $\gamma$ -Радиолиз кислых водных растворов ионов плутония

Радиолитические превращения ионов плутония под действием рентгеновского и  $\gamma$ -излучений и быстрых электронов изучались в растворах различных кислот. Исследовался

радиолиз растворов Pu(VI), Pu(IV), Pu(III) и растворов, содержащих плутоний в разных валентных формах, а также растворов плутония в присутствии урана.

При изучении <sup>123</sup> (см. также <sup>1</sup>) поведения ионов Pu(VI) в 0.2–0.5 моль·л<sup>-1</sup> растворах HClO<sub>4</sub> под действием γ-излучения <sup>60</sup>Co установлено, что для растворов, содержащих 4.3·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> Pu(IV) и 0.2 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> (доза ~7.5 кГр) сразу после облучения выход восстановления составил 0.8 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Это соответствует уравнению

$$G[-\text{Pu(VI)}] = G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} - G_{\text{OH}}.$$

Для тех же растворов через 24 ч после облучения выход составил 2.3 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Теоретический выход равен

$$G[-\text{Pu(VI)}] = G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{OH}}.$$

Через 10 дней после облучения выход составил 1.2 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Уравнение для теоретического выхода

$$G[-\text{Pu(VI)}] = \frac{1}{2}(G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{OH}}).$$

Различные значения выходов, измеренные при разных временах после облучения, обусловлены отсутствием или протеканием реакции Pu(VI) с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и диспропорционирования образовавшегося Pu(V). Отметим, что при высоких дозах и длительном времени выдержки раствора после облучения наблюдается появление Pu(III). Это обусловлено реакцией между Pu(IV) и Pu(V), а также, возможно, восстановлением Pu(IV) пероксидом водорода (через образование пероксидного комплекса). Данные о γ-радиолизе дезаэрированных растворов Pu(VI) аналогичны результатам для аэрированных растворов.

При γ-радиолизе растворов Pu(III) в 0.2 и 0.5 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> ионы плутония в других валентных формах не накапливаются.<sup>1, 123</sup> В этих растворах процессы окисления Pu(III) и восстановления образовавшегося Pu(IV) полностью уравниваются.

При γ-облучении аэрированных растворов 4·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> Pu(IV) и 1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> Pu(III) в 0.2 и 0.5 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> наблюдается накопление Pu(III).<sup>1, 123</sup> Восстановление Pu(IV) осуществляется атомами H, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (через промежуточное образование пероксидного комплекса). Радикалы OH участвуют в окислении Pu(IV).

Под действием рентгеновского излучения на раствор 3.6·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> плутония в 0.3 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> (повидимому, раствор был насыщен азотом) валентные формы плутония делились только на окисленную (Pu(V) и Pu(VI)) и восстановленную (Pu(III) и Pu(IV)).<sup>1</sup> Плутоний под действием этого излучения может восстанавливаться или окисляться в зависимости от соотношения окисленной и восстановленной форм в исходном растворе. В растворах, содержащих плутоний и уран, протекают и восстановление и окисление ионов плутония. Выход и степень восстановления увеличиваются с ростом концентрации U(VI), причем процесс происходит за счет U(V).

На поведение ионов плутония в сернокислых растворах заметное влияние оказывает комплексообразование с сульфат-ионами. Этот процесс вызывает уменьшение формальных окислительно-восстановительных потенциалов пар Pu(VI)/Pu(V) и Pu(IV)/Pu(III), поэтому пероксид водорода уже не восстанавливает Pu(IV), а в основном окисляет Pu(III). При этом диспропорционирование Pu(V) протекает быстрее.

Результаты исследования радиолитического восстановления Pu(VI) в сернокислых растворах, полученные в ряде работ, обсуждены в книге<sup>1</sup>. Выходы восстановления колеблются от 1.2 до 2.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> в зависимости от концентраций Pu(VI) и серной кислоты, а также мощности дозы. Выходы снижаются с ростом концентрации серной кислоты или сульфат-ионов и при уменьшении содержания Pu(VI).

Механизм радиолитических превращений тот же, что и в хлорнокислых растворах.

При изучении γ-радиолиза 1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> раствора Pu(III) в 0.4 моль·л<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> найдено, что Pu(III) окисляется до Pu(IV) в аэрированных и дезаэрированных растворах.<sup>1</sup> В случае аэрированных растворов наблюдается пост-радиационное медленное окисление Pu(III) пероксидом водорода, образовавшимся при радиолизе. Начальные выходы Pu(IV) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> равны 6.6 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> и 4.0 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup> соответственно, что согласуется с расчетными значениями. В дезаэрированных 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> растворах Pu(III) выходы Pu(IV) и H<sub>2</sub> равны 5.5 и 3.6 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup>.

В 0.2 моль·л<sup>-1</sup> растворе HCl шестивалентный плутоний восстанавливается до пятивалентного.<sup>123</sup> При дозе ~29 кГр выход восстановления составляет 0.56 эквивалент·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Образовавшийся Pu(V) диспропорционирует на Pu(IV) и Pu(VI). Несколько ниже выход в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> растворе HCl. В соляной кислоте радикалы OH превращаются в ион-радикалы Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Последние участвуют в окислении Pu(V). Захват хлорид-ионами радикалов OH или их предшественников из шпор приводит к снижению G<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, увеличению G<sub>OH</sub> и уменьшению G[-Pu(VI)]. Облучение 4·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> раствора Pu(III) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> HCl приводит к образованию Pu(IV), который находится в виде пероксидного комплекса и полимера. Радиолитическое окисление Pu(III) до Pu(IV) в дезаэрированном 0.8 моль·л<sup>-1</sup> растворе HCl при γ-радиолизе протекает с выходами 4–5 при дозе ~1 кГр и 0.7 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> при дозах выше 3.8 кГр.<sup>1</sup> В аэрированных солянокислых растворах выход окисления Pu(III) также снижается с ростом дозы, что связано с расходом кислорода, а также с обратным восстановлением Pu(IV).

В работе<sup>124</sup> γ-радиолиз солянокислых растворов Pu(III) исследован в различных условиях. Найдено, что в дезаэрированном 0.8 моль·л<sup>-1</sup> растворе HCl, содержащем 1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> Pu(III), начальные значения G[Pu(IV)] и G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) равны 5.0 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> и 0.6 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup> соответственно. Выход несколько увеличивается при [Pu(III)] = 10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>. При дозах 3–5 кГр устанавливается стационарное состояние, т.е. отношение концентраций Pu(III) и Pu(IV) не меняется. Облучение 1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> раствора Pu(IV) привело к появлению Pu(III), причем начальные выходы Pu(III) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> были равны 0.36 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> и 0.18 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Воздействие γ-излучения на раствор, содержащий 4.9·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> Pu(III) и 5.2·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup> Pu(IV), вызывает незначительное окисление Pu(III), в то время как G(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) равен 0.46–0.83 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup>.

В растворе Pu(III), насыщенном кислородом, в 0.8 моль·л<sup>-1</sup> HCl выходы Pu(IV) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> составляют 6.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> и 4.0 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup> соответственно (независимо от дозы вплоть до ~1 кГр).<sup>124</sup> При дозах ~2 кГр система остается неизменной, при 4.5 кГр наблюдается образование пероксидного комплекса Pu(IV).<sup>124</sup> В 9 моль·л<sup>-1</sup> растворе HCl, насыщенном кислородом, Pu(III) окисляется с начальным выходом 8.2 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>.

Наибольшее количество работ по радиационной химии водных растворов плутония посвящено радиолизу его азотнокислых растворов. Это вызвано тем, что переработка облученного ядерного топлива часто производится с применением азотнокислых систем.

Изучение γ-радиолиза растворов Pu(VI) и смеси Pu(VI) с Pu(IV) в 0.5 и 1.5 моль·л<sup>-1</sup> растворах HNO<sub>3</sub> показало, что в растворах, содержащих 3·10<sup>-3</sup>, 5·10<sup>-3</sup> и 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> плутония, восстановление Pu(VI) не происходит (при дозах до ~29 кГр). Несколько иные результаты получены в работах других авторов (см.<sup>1</sup>). В них найдено, что действие γ-излучения на 2·10<sup>-4</sup>–2·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> растворы Pu(VI) в 0.001–0.5 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> приводит к убыли Pu(VI). Обна-

ружено, что выходы восстановления уменьшаются с ростом и мощности дозы облучения и концентрации  $\text{HNO}_3$ . В рассматриваемых системах важную роль играют образование азотистой кислоты (при восстановлении  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}_3^-$  атомами Н и  $e_{\text{aq}}^-$ ) и последующие ее реакции с  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а также обратное окисление образовавшегося  $\text{Pu(V)}$  радикалами  $\text{NO}_3$ . Подробно механизм радиолиза азотнокислых растворов  $\text{Pu(VI)}$  в указанных выше условиях обсужден в книге<sup>1</sup>. Там же рассмотрено влияние различных условий на выход восстановления  $\text{Pu(VI)}$ , получены уравнения, описывающие зависимости  $G[-\text{Pu(VI)}]$  от мощности дозы и концентрации  $\text{Pu(VI)}$ .

В  $0.3\text{--}8\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  (мощность дозы  $2.67\text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$ ) характер восстановления  $\text{Pu(VI)}$  зависит от его концентрации.<sup>125, 126</sup> При  $[\text{Pu(VI)}]_0 = 5\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  восстановление в указанной области концентраций  $\text{HNO}_3$  не происходит вплоть до дозы  $2.4\text{ МГр}$ . При  $[\text{Pu(VI)}]_0 = 0.1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  восстановление  $\text{Pu(VI)}$  до  $\text{Pu(IV)}$  наблюдается в  $0.3\text{--}4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  и не имеет места в  $8\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  (доза  $2.4\text{ МГр}$ ). В  $0.3\text{--}1.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  восстановление происходит сразу после начала облучения, тогда как в  $3\text{--}4\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворах — после индукционного периода. Наличие индукционного периода характерно для восстановления  $\sim 5\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  раствора  $\text{Pu(VI)}$  в  $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  и для  $1\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  раствора  $\text{Pu(VI)}$  в  $0.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ .

Индукционный период является особенностью автокаталитического процесса. Впервые автокаталитическое восстановление  $\text{Pu(VI)}$  обнаружено при  $\alpha$ -радиолизе азотнокислых растворов  $\text{Pu(VI)}$  около 40 лет назад. Было предположено, что медленное накопление  $\text{Pu(V)}$  и его диспропорционирование приводят к появлению  $\text{Pu(IV)}$ . Последний реагирует с  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в результате чего образуется  $\text{Pu(III)}$ , который восстанавливает  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{Pu(V)}$ .

Показано,<sup>125</sup> что при добавлении  $\text{Pu(IV)}$  в исходный раствор  $\text{Pu(VI)}$  начальная скорость восстановления последнего увеличивается и сокращается индукционный период. Такая картина наблюдается при  $[\text{Pu(VI)}] > 5\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Добавление  $\text{Pu(IV)}$  к растворам с  $[\text{Pu(VI)}] \leq 5\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  не приводит к ускорению восстановления, наоборот, происходит окисление  $\text{Pu(IV)}$ .

При  $\gamma$ -радиолизе в растворах  $\text{HNO}_3$  накапливается  $\text{HNO}_2$  (см.<sup>125</sup>).

В результате восстановления  $\text{Pu(VI)}$  азотистой кислотой устанавливается равновесие. Убыль  $\text{Pu(VI)}$  происходит за счет трех процессов. Во-первых, имеет место диспропорционирование образовавшегося  $\text{Pu(V)}$ . Во-вторых,  $\text{Pu(IV)}$  взаимодействует с  $\text{Pu(V)}$ , а возникший  $\text{Pu(III)}$  в свою очередь реагирует с  $\text{Pu(VI)}$ , т.е. устанавливается соответствующее равновесие. В-третьих, имеют место восстановление  $\text{Pu(IV)}$  азотистой кислотой и реакции  $\text{Pu(III)}$  с  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{Pu(V)}$ .

В работе<sup>125</sup> вычислены суммарная скорость восстановления  $\text{Pu(VI)}$ , а также скорость восстановления его азотистой кислотой. Последняя оказалась в 2–3 раза ниже наблюдаемой. Поэтому было предположено, что  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  восстанавливаются предшественниками азотистой кислоты, т.е.  $e_{\text{aq}}^-$  и Н. Найдено также, что степень восстановления  $\text{Pu(VI)}$  зависит от его концентрации и концентрации  $\text{HNO}_3$ .

Рассчитана<sup>127</sup> кинетика восстановления  $\text{Pu(VI)}$  в зависимости от условий  $\gamma$ -облучения. Получено удовлетворительное согласие результатов расчета и эксперимента. Однако отмечено,<sup>128</sup> что в  $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  при  $[\text{Pu(VI)}] = 1\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  и в  $3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  при  $[\text{Pu(VI)}] = 0.1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  следует учитывать реакцию  $\text{Pu(VI)}$  с пероксидом водорода.

Под действием рентгеновского излучения на дезаэрированные азотнокислые растворы смеси  $\text{Pu(III)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  происходит накопление  $\text{Pu(V)}$  и, возможно,  $\text{Pu(VI)}$ . Начальный выход окисления снижается от 0.052 до  $\sim 0.004\text{ ион}\cdot(100\text{ эВ})^{-1}$  при увеличении концентрации  $\text{HNO}_3$

от 0.3 до  $2\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Введение нитрат-ионов обуславливает уменьшение выхода окисления.

Поведение ионов  $\text{Pu(IV)}$  в азотнокислых растворах при  $\gamma$ -радиолизе подробно исследовано в работе<sup>129</sup>. В  $0.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  при  $[\text{Pu(IV)}]_0 = 1\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  (вследствие диспропорционирования  $\text{Pu(IV)}$  в растворе содержалась примесь  $\text{Pu(III)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ ) и мощности дозы  $2.17\text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$  происходит окисление  $\text{Pu(IV)}$ . Повышение  $[\text{Pu(IV)}]_0$  до  $8\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  приводит к тому, что окисление протекает только в начале облучения, затем наблюдается восстановление  $\text{Pu(VI)}$ . При мощности дозы ( $I$ ), равной  $1.33\text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$ , происходит восстановление  $\text{Pu(VI)}$ . В  $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$ , содержащем  $1\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{Pu(IV)}$ , при  $I = 1.33\text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$  при накоплении  $\sim 1\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{Pu(VI)}$  устанавливается стационарное состояние. В  $6\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  при  $[\text{Pu(IV)}]_0 = 1\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  и  $I = 2.17\text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$  процесс окисления идет с постоянной скоростью до дозы  $\sim 1\text{ МГр}$ . Начальные выходы окисления зависят от концентраций  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{HNO}_3$ , а также мощности дозы. Одновременно проводилось определение концентрации образующейся азотистой кислоты. Для оценки выходов окисления  $\text{Pu(IV)}$  предложены уравнения, позволяющие прогнозировать его поведение в различных условиях.

При исследовании  $\gamma$ -радиолиза азотнокислых растворов  $\text{Pu(III)}$  найдено, что в дезаэрированных растворах начальные выходы  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{HNO}_2$  одинаковы и равны  $7.8\text{ ион}\cdot(100\text{ эВ})^{-1}$  (см.<sup>128</sup>). В растворах, насыщенных кислородом,  $G[\text{Pu(IV)}] = 8.4\text{ ион}\cdot(100\text{ эВ})^{-1}$ , тогда как  $G(\text{HNO}_2)$  близок к нулю.

Начальные выходы  $\text{Pu(IV)}$  как в дезаэрированных растворах, так и в растворах, насыщенных кислородом, близки к величине

$$G_{e_{\text{aq}}} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 8.2\text{ молекула}\cdot(100\text{ эВ})^{-1}.$$

Очевидно, в этой системе гидратированные электроны и атомы Н реагируют с нитрат-ионами и недиссоциированной азотной кислотой, образуя  $\text{NO}_3^{2-}$  и  $\text{HNO}_3^-$  соответственно, которые в конечном итоге превращаются в  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Диоксид азота и его димер способны окислять  $\text{Pu(III)}$ .<sup>128</sup> Радикалы ОН участвуют в окислении  $\text{Pu(III)}$  и в реакциях с  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{HNO}_3$  с образованием радикала  $\text{NO}_3$ . Последний окисляет  $\text{Pu(III)}$ . Пероксид водорода, по-видимому, медленно взаимодействует с  $\text{Pu(III)}$ ; при этом каждая молекула пероксида окисляет два иона  $\text{Pu(III)}$  (через промежуточное образование радикала ОН). В растворах, насыщенных кислородом, атомы Н частично реагируют с ним; в результате появляются радикалы  $\text{HO}_2$ , каждый из которых способен окислить три иона  $\text{Pu(III)}$ . Поэтому в таких растворах начальный выход  $\text{Pu(IV)}$  несколько выше, чем в дезаэрированных.

В соответствии с предложенным механизмом начальный выход  $\text{HNO}_2$  должен быть равен  $G_{e_{\text{aq}}} + G_{\text{H}} = 3.65\text{ ион}\cdot(100\text{ эВ})^{-1}$ . Экспериментальное значение<sup>128</sup> для дезаэрированных растворов существенно выше. Однако в растворах, насыщенных кислородом, выход  $\text{HNO}_2$  близок к нулю.<sup>128</sup> Этот факт ставит под сомнение большой выход в дезаэрированных растворах.

При больших дозах облучения образовавшегося  $\text{Pu(IV)}$  достаточно для взаимодействия с азотистой кислотой. Это должно привести к уменьшению выхода  $\text{Pu(IV)}$ , что и наблюдается на опыте.<sup>128</sup>

Исследовано (см.<sup>1</sup>) влияние ионов  $\text{U(VI)}$  на радиолитические превращения ионов плутония в дезаэрированных  $0.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  под воздействием рентгеновских лучей. Найдено, что начальный выход окисления плутония снижается от  $0.05\text{ ион}\cdot(100\text{ эВ})^{-1}$  в отсутствие  $\text{U(VI)}$  до нуля в растворах, содержащих  $0.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{U(VI)}$ . При более высоких концентрациях  $\text{U(VI)}$  наблюдается восстановление плутония. Введение бихромата в азотнокислые рас-

воры плутония, содержащие U(VI), приводит к окислению плутония и восстановлению  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Исследовано поведение плутония в зависимости от соотношения концентраций шестивалентных хрома и урана, концентрации  $\text{HNO}_3$  и дозы излучения.

При изучении радиолитических превращений Pu(VI) в 3 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  в присутствии U(VI) найдено, что введение U(VI) сокращает индукционный период восстановления плутония, наблюдающийся в отсутствие ионов урана.<sup>126</sup> Сходное явление имеет место в растворах, содержащих Pu(VI) и Pu(IV). Показано, что U(V), возникающий при радиолизе, восстанавливает Pu(VI) и Pu(IV).<sup>126</sup>

Изучено<sup>130</sup> поведение ионов Pu(IV) и Pu(VI) в 4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  под действием импульсов быстрых электронов, генерируемых линейным электронным ускорителем У-12. Обнаружено, что независимо от соотношения концентраций Pu(IV) и Pu(VI), средней мощности дозы (35–200 Гр  $\cdot$  с $^{-1}$ ) и температуры (10–90°C) облучение приводит к восстановлению Pu(VI) до Pu(IV). В некоторых случаях  $G[-\text{Pu(VI)}]$  пропорционален  $I^{-1/2}$ ; наблюдается также зависимость скорости восстановления от температуры. Механизм радиолиза этой системы подробно обсужден в работе<sup>131</sup>, в которой предложено уравнение для выхода восстановления Pu(VI) (или выхода образования Pu(IV)), связывающее  $G[\text{Pu(IV)}]$  с  $I$ ,  $[\text{Pu(V)}]$  и  $[\text{Pu(III)}]$ . Однако зависимость выхода Pu(IV) от  $I$  в этой работе отличается от опубликованной ранее в статье<sup>130</sup>.

Для выяснения роли поливалентных ионов в восстановлении плутония под действием импульсного электронного излучения исследовались 4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворы  $\text{HNO}_3$ , содержащие Pu(VI), Pu(IV), U(VI), Ru, Rh, Pd, Mo, Ce и другие элементы.<sup>130</sup> Найдено, что Pu(VI) восстанавливается только при совместном присутствии урана и палладия. Обнаружено, что U(VI) повышает «восстановительную емкость» на протяжении всего процесса, тогда как Pd(II) — только в его начале.<sup>131</sup> При облучении U(VI) переходит в U(V), а Pd(II) — в Pd(I), Pd(III) и Pd(IV); последний образуется в результате диспропорционирования Pd(III). Палладий(IV) восстанавливается до Pd(II) азотистой кислотой, U(V), Pd(I), Pd(III), Pu(IV) и Pu(V). Последнее объясняет частичное окисление Pu(IV) при радиолизе его растворов в присутствии Pd(II), но в отсутствие U(VI). Отметим, что выход восстановления Pu(VI) в присутствии U(VI) и Pd(II) снижается с ростом дозы излучения.

Радиолитические превращения Pu(VI) в 0.01–0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$ , содержащем Np(VI), исследованы в работе<sup>132</sup>. Установлено, что при отношении  $[\text{Pu(VI)}]/[\text{Np(VI)}] = 12.5$  имеет место восстановление и Pu(VI), и Np(VI). Плутоний сохраняется в шестивалентном состоянии при облучении до 320 Гр.

Изучено<sup>132</sup> восстановление Pu(VI) и окисление Pu(IV) в 0.5–4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  при соотношениях  $[\text{Pu}]/[\text{Np}] = 0.005–0.125$ . При  $[\text{HNO}_3] = 0.5$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  нептуний находился в виде Np(V), тогда как в 2–4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  имелось некоторое количество Np(VI). Найдено, что в 0.5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  восстановление Pu(VI) в присутствии нептуния происходит при  $[\text{Pu}] \geq 5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; при этом скорость восстановления выше, чем в отсутствие нептуния. В то же время в 2–4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  восстановление Pu(VI) в смеси с нептунием наблюдается при  $[\text{Pu}] \geq 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Восстановление Pu(VI) начинается после индукционного периода, соответствующего 75–80%-ному восстановлению Np(VI). Выход восстановления зависит от концентрации плутония и не зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$ . В отсутствие нептуния наблюдается уменьшение скорости восстановления с ростом концентрации кислоты.

Радиолитическое окисление Pu(IV) в присутствии нептуния изучено в 0.5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$ .<sup>133</sup> Обнаружено,

чем меньше концентрация плутония, тем больше процент его окисления. В присутствии Pu(VI) скорость окисления снижается. В результате длительного облучения устанавливаются стационарные концентрации Pu(VI) и Pu(IV). Предложен<sup>133</sup> механизм  $\gamma$ -радиолиза этой системы, выведены уравнения и рассчитаны концентрации Pu(VI) в зависимости от дозы облучения.

## 2. $\alpha$ -Радиолиз кислых водных растворов плутония

В большинстве случаев изучался  $\alpha$ -радиолиз растворов плутония под действием его собственного излучения. Иногда результатом  $\alpha$ -радиолиза является окисление плутония; однако чаще всего наблюдается снижение средней степени окисления.

Еще в 1940–1950-х годах установлено,<sup>1</sup> что под действием  $\alpha$ -излучения восстановление Pu(VI) в 0.48–1.9 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворах  $\text{HClO}_4$ , содержащих только Pu(VI) или Pu(VI) + Pu(IV), либо Pu(VI) + Pu(IV) + Pu(V), происходит по закону скорости нулевого порядка, причем константа скорости  $k$  равна  $1.18 \cdot 10^{-2}$  сут $^{-1}$ . Выход восстановления выражается уравнением

$$G[-\text{Pu(VI)}] = k \frac{100T_{1/2}}{0.693E}, \quad (10)$$

где  $T_{1/2}$  — период полураспада изотопа плутония, сут,  $E$  — средняя энергия  $\alpha$ -частиц, эВ.

Для  $^{239}\text{Pu}$  период полураспада составляет  $2.411 \cdot 10^4$  лет,  $E = 5.106$  МэВ (11.8%),  $5.144$  МэВ (15%),  $5.157$  МэВ (73%).<sup>134</sup> Из уравнения (10) следует, что  $G[-\text{Pu(VI)}] = 2.92$  ион  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ .

Под действием собственного  $\alpha$ -излучения Pu(VI) восстанавливается до Pu(V), который затем диспропорционирует. Возникший Pu(IV) взаимодействует с Pu(V), образуя Pu(III) и Pu(VI).<sup>1</sup> В работе<sup>123</sup> исследовано восстановление Pu(VI) в 0.2 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HClO}_4$  под действием  $\alpha$ -частиц  $^{210}\text{Po}$ . При дозах излучения менее 3 кГр в растворе появляется Pu(V), и  $G[-\text{Pu(VI)}] = 3.2$  ион  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ . При дозах выше 3 кГр возникает Pu(IV), и  $G[-\text{Pu(VI)}] = 1.6$  ион  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ . Наконец, при дозах более 11 кГр в растворе накапливается Pu(III), и  $G[-\text{Pu(VI)}] = 1.1$  ион  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ . Результаты не зависят от того, присутствует воздух в растворе или нет. Теоретический выход восстановления Pu(VI) до Pu(V) равен  $3.0$  ион  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ , что согласуется с экспериментальными данными.

В 1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HClO}_4$ , содержащем  $^{239}\text{Pu(IV)}$  концентрации  $\sim 0.01$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (при 25°C), средняя степень окисления плутония изменяется на 0.014 ежедневно до тех пор, пока не достигнет значения 3.02–3.05.<sup>1</sup> Найдено, что газ, выделяющийся из раствора, состоит из кислорода (60%) и водорода (40%). В растворе обнаружено значительное количество хлорид-ионов, образовавшихся, очевидно, под действием ионизирующего излучения на перхлорат-ионы. Теоретический выход восстановления Pu(IV), как и в случае восстановления Pu(VI), равен 3.0 эквивалент  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ . Значение  $G[-\text{Pu(IV)}]$ , рассчитанное по уравнению типа уравнения (10), составляет 3.5 эквивалент  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ . Небольшое различие величин может быть связано с акцептированием Pu(IV) некоторой части радикалов-восстановителей из шпор.

В статье<sup>135</sup> описаны радиолитические превращения  $^{238}\text{Pu(IV)}$  и  $^{238}\text{Pu(VI)}$  в 1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HClO}_4$ . Мощность дозы излучения составляла  $\sim 0.15$  Гр  $\cdot$  с $^{-1}$ . Концентрация Pu(IV) оставалась неизменной, тогда как Pu(VI) восстанавливался с образованием Pu(IV) и Pu(III). По данным, приведенным в этой статье, мы рассчитали, что  $G[-\text{Pu(VI)}] = \sim 0.16$  ион  $\cdot$  (100 эВ) $^{-1}$ . Причина столь низкого выхода восстановления состоит в том, что в 1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{HClO}_4$  взаимодействие Pu(VI) с  $\text{H}_2\text{O}_2$

протекает медленно, поэтому в растворе накапливается пероксид водорода, реагирующий с  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  в объеме раствора и шпорах.

Увеличение мощности дозы  $\alpha$ -излучения на 3–4 порядка несколько меняет картину радиоллиза. Изучение восстановления  $\text{Pu(VI)}$  в 2 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HClO}_4$  под действием  $\alpha$ -частиц  $^{244}\text{Cm}$  (мощность дозы 3.95  $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ ) дало следующие результаты.<sup>108</sup> Сначала концентрация  $\text{Pu(VI)}$  медленно уменьшается (выход восстановления, рассчитанный нами, равен 0.01 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ ), затем после израсходования  $\sim 82\text{--}83\%$  (через  $\sim 100$  ч) его концентрация начинает возрастать ( $G[\text{Pu(VI)}] = 0.003$  ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ ).

Под действием  $\alpha$ -частиц на раствор  $\text{Pu(VI)}$  в 0.11 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется  $\text{Pu(IV)}$ .<sup>123</sup> При этом  $G[-\text{Pu(VI)}] = G[\text{Pu(IV)}] = 3.0$  эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Восстановление протекает по такому же механизму, как и в хлорнокислом растворе. Выход восстановления  $\text{Pu(VI)}$  практически не зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в диапазоне 0.001–0.3 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  и близок к 3 эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (см.<sup>1</sup>).

Найдено,<sup>1</sup> что ионы  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  в 0.06–1.5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HCl}$  под действием  $\alpha$ -излучения восстанавливаются со скоростью 1–0.3% средней степени окисления в сутки. При изучении радиолитического восстановления  $\text{Pu(IV)}$  в растворе смеси  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$  обнаружено, что при уменьшении  $[\text{HClO}_4]$  и увеличении концентрации соляной кислоты  $G[-\text{Pu(IV)}]$  снижается. Так, в 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{HClO}_4$  выход составляет 3.5 эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ , тогда как в 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HCl}$  он равен нулю. Низковалентные ионы плутония окисляются в растворах  $\text{HClO}_4$ , содержащих 0.1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Br}^-$ . Очевидно, это обусловлено теми же реакциями, что и в случае  $\alpha$ -радиоллиза солянокислых растворов.

При изучении поведения  $^{238}\text{Pu}(\text{OH})_4$  в растворах  $\text{NaCl}$  обнаружено,<sup>135–137</sup> что при  $[\text{NaCl}] < 3$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Pu(IV)}$  окисляется до  $\text{Pu(V)}$ , а при  $[\text{NaCl}] > 3$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  — до  $\text{Pu(VI)}$ . Механизм радиоллиза включает акцептирование радикалов  $\text{OH}$  из шпор и образование окислителей ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ). Выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  должен уменьшаться с ростом концентрации  $\text{NaCl}$ . В растворах, содержащих менее 3 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaCl}$ , выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ ) составляет, по видимому, половину выхода окислителей. Последние переводят  $\text{Pu(IV)}$  в  $\text{Pu(V)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ , шестивалентный плутоний восстанавливается пероксидом водорода до  $\text{Pu(V)}$ , который устойчив в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В растворах, содержащих более 3 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaCl}$ , выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  мал,  $\text{Pu(VI)}$  накапливается и не восстанавливается или восстанавливается в незначительной степени.

В работе<sup>138</sup> изучены радиолитические превращения ионов плутония в концентрированных растворах  $\text{NaCl}$ . Она проведена в соответствии с предполагаемым захоронением твердых радиоактивных отходов в выработанных соляных шахтах. Отмечена важная роль реакции  $\text{PuO}_2^{2+}$  с гипохлоритом, образующимся при  $\alpha$ -радиоллизе таких растворов.

При исследовании восстановления  $\text{Pu(VI)}$  ( $\sim 7 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) в растворах  $\text{NaNO}_3$  (исходное значение  $\text{pH}$  равно 3) показано, что сначала накапливается  $\text{Pu(V)}$ , затем процесс постепенно замедляется. К этому времени начинается образование  $\text{Pu(IV)}$  в виде коллоида. Установлено,<sup>1</sup> что величина  $G[-\text{Pu(VI)}]$  меняется от 4.4 до 7.2 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при увеличении концентрации  $\text{NO}_3^-$  от 0.1 до 5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ . Выведено уравнение для расчета теоретических величин  $G[-\text{Pu(VI)}]$  в рассматриваемых растворах и осуществлено сравнение этих величин с экспериментальными значениями.<sup>1</sup>

В книге<sup>1</sup> обсуждены данные об  $\alpha$ -радиоллизе растворов  $\text{HNO}_3$  с концентрацией менее 0.5 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ . Отмечено, что в этих условиях имеет место только накопление  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Рассчитано,<sup>139</sup> что в 0.4 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $^{239}\text{Pu}$  (мощность дозы  $2.7 \cdot 10^{-3}$   $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ ) скорость образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет

$2 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot (\text{л} \cdot \text{ч})^{-1}$  и за 30 сут концентрация  $\text{Pu(VI)}$  должна уменьшиться на  $\sim 25\%$ . В действительности за это время заканчивается только индукционный период. Автор работы<sup>139</sup> считает, что низкая начальная скорость восстановления  $\text{Pu(VI)}$  при его концентрации менее 0.01 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  в растворах  $\text{HNO}_3$  вызвана обратным окислением  $\text{Pu(V)}$  азотистой кислотой.

Восстановление  $\text{Pu(VI)}$  в азотнокислых растворах под действием собственного  $\alpha$ -излучения исследовалось многими авторами<sup>1, 139–143</sup>. Необходимо отметить следующие особенности этого процесса.

В растворах с начальным значением  $\text{pH}$  3.8 при  $[\text{Pu(VI)}] = 8 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  наблюдается индукционный период. В более разбавленных растворах  $\text{Pu(VI)}$  восстанавливается без индукционного периода. Начальные выходы восстановления колеблются в пределах от 4 до 6 эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (см.<sup>1</sup>). В 1–4 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  восстановление  $\text{Pu(VI)}$  идет до  $\text{Pu(IV)}$ ;<sup>141</sup> в более разбавленных растворах азотной кислоты образуется также  $\text{Pu(III)}$ .<sup>1, 139</sup> В растворах  $\text{Pu(VI)}$  с  $[\text{HNO}_3] > 0.5$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  при  $\alpha$ -радиоллизе происходит накопление  $\text{HNO}_2$ . Введение  $\text{Pu(IV)}$  сокращает индукционный период, но мало влияет на максимальную скорость восстановления  $\text{Pu(VI)}$ .<sup>1, 139</sup>

Обнаружено,<sup>141</sup> что в 4–6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  плутоний остается в четырехвалентном состоянии в течение нескольких лет, если мощность дозы  $\alpha$ -излучения не превышает 0.3  $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ . При более высоких мощностях дозы происходит накопление  $\text{Pu(VI)}$ . Выход  $\text{Pu(VI)}$  зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$ : при ее увеличении от 0.9 до 9 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  он уменьшается от 0.0013 до 0.0008 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Возрастание мощности дозы также обуславливает снижение выхода  $\text{Pu(VI)}$ . По мнению авторов работы<sup>141</sup>, окисление  $\text{Pu(IV)}$  происходит за счет реакций с радикалами  $\text{OH}$  и оксидами азота; пероксид водорода выступает в качестве восстановителя. Снижение скорости окисления с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  объяснено образованием комплекса  $\text{Pu}^{4+}$  с нитрат-ионом.

Более подробно поведение  $\text{Pu(VI)}$  и  $\text{Pu(IV)}$  в азотнокислых растворах при интенсивном  $\alpha$ -облучении исследовано в работах<sup>1, 142, 143</sup>. В 6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$ , содержащем до 0.1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Pu(IV)}$ , при мощности дозы 4.6  $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$  наблюдается накопление  $\text{Pu(VI)}$ , причем скорость процесса постепенно замедляется, и возникает стационарное состояние. Начальная скорость окисления линейно зависит от концентрации  $\text{Pu(IV)}$ . В растворах, содержащих менее  $1.8 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Pu(VI)}$ , восстановление не наблюдается в течение 40 дней; при  $[\text{Pu(VI)}] = 1.8 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  происходит незначительное восстановление.<sup>142</sup> Введение в растворы  $\text{Pu(VI)}$  некоторого количества  $\text{Pu(IV)}$  влечет заметное восстановление  $\text{Pu(VI)}$ , но процесс идет не до конца; устанавливаются стационарные концентрации  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ .<sup>140</sup> По нашей оценке, выходы окисления  $\text{Pu(IV)}$  при  $[\text{Pu(IV)}]_0 \approx 2 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  равны 0.019 и 0.022 эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  соответственно для 1 и 6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворов  $\text{HNO}_3$ .

При изучении восстановления  $\text{Pu(VI)}$  в 0.3–6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворах  $\text{HNO}_3$  под действием  $\alpha$ -излучения  $^{244}\text{Cm}$  обнаружено, что в растворах с  $[\text{HNO}_3] > 1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Pu(VI)}$  восстанавливается до  $\text{Pu(IV)}$ , причем процесс протекает после индукционного периода.<sup>140</sup> Последний сокращается при увеличении мощности дозы и концентрации  $\text{Pu(VI)}$  и удлиняется при повышении концентрации  $\text{HNO}_3$ . Выход восстановления  $\text{Pu(VI)}$ , оцененный нами, равен 0.08 эквивалент  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ , причем он не зависит от мощности дозы в интервале 0.95–9.2  $\text{Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ . В 0.3 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  шестивалентный плутоний восстанавливается до  $\text{Pu(V)}$  с установлением стационарных концентраций  $\text{Pu(V)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ .

Найдено,<sup>142, 143</sup> что  $\text{Pu(III)}$  в азотнокислых растворах при  $\alpha$ -облучении окисляется. В 0.12 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе  $\text{HNO}_3$  плутоний(III) под действием  $\alpha$ -частиц кюрия ( $I =$

4.2 Гр·с<sup>-1</sup>) частично окисляется до Pu(IV), который образует пероксидный комплекс. Кроме того, в незначительном количестве накапливается Pu(VI). Степень превращения Pu(III) составляет 20%, а начальный выход окисления равен 3.8 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. При увеличении концентрации HNO<sub>3</sub> скорость и степень превращения Pu(III) возрастают, и при [HNO<sub>3</sub>] > 1 моль·л<sup>-1</sup> трехвалентный плутоний полностью переходит в четырехвалентный. Образование пероксидного комплекса не наблюдается в растворах с концентрацией HNO<sub>3</sub> более 0.5 моль·л<sup>-1</sup>. При [HNO<sub>3</sub>] = 2.9 моль·л<sup>-1</sup> выход окисления достигает 74 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>, что свидетельствует о протекании цепного процесса. Введение нитрита обуславливает незначительное увеличение скорости окисления. Добавка сульфаминовой кислоты, связывающей HNO<sub>2</sub>, вызывает замедление окисления или даже полное прекращение этого процесса.

По нашему мнению, в 0.12 моль·л<sup>-1</sup> растворе HNO<sub>3</sub> нитрат-ионы почти полностью захватывают радикалы-восстановители из шпор. Поэтому главными окислителями плутония(III) являются радикалы OH и HO<sub>2</sub>, а также азотистая кислота, т.е.

$$G[-\text{Pu(III)}] = G_{\text{eq}} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}} + G_{\text{HO}_2} + 2G_{\text{H}_2}. \quad (11)$$

Подстановка в уравнение (11) значений выходов продуктов радиолиза воды (см. табл. 2) дает величину выхода окисления, равную 3.9 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>, что совпадает с данными эксперимента.<sup>142, 143</sup>

При повышении концентрации HNO<sub>3</sub> в результате реакции HNO<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выход окислителей снижается; однако HNO<sub>2</sub> (или NO по другой схеме реакций) восстанавливает азотную кислоту, благодаря чему развивается цепной процесс, приводящий к большим выходам окисления. Сульфаминовая кислота связывает не только HNO<sub>2</sub>, но, видимо, и радикалы-окислители, т.е. OH и NO<sub>2</sub>. Поэтому окисление замедляется и даже прекращается вообще.

Серия работ<sup>144–151</sup> посвящена математическому моделированию процессов, протекающих в азотнокислых растворах, содержащих ионы плутония, под воздействием γ- и α-излучений. Рассмотрено влияние различных факторов на эти процессы, например, концентраций HNO<sub>3</sub>, валентных форм плутония, мощности дозы излучения. Расчеты базировались на результатах изучения ~30 реакций. Моделирование позволило объяснить ход соответствующего процесса, а также вклад отдельных стадий. В некоторых случаях оценены константы скорости реакций, к сожалению, не всегда совпадающие с экспериментально измеренными величинами.

При изучении α-радиолиза азотнокислых растворов Pu(VI) и Np(VI) найдено, что восстановление Pu(VI) не происходит до тех пор, пока не произойдет восстановление Np(VI).<sup>151</sup> Для выяснения механизма процесса была составлена система дифференциальных уравнений на основе кинетических закономерностей и проведено численное интегрирование с известными начальными условиями. Сравнение экспериментальных данных показало, что период «удерживания» Pu(VI) зависит от отношения [Pu(VI)]<sub>0</sub>/[Np(VI)]<sub>0</sub>. Главной особенностью радиолиза рассматриваемой системы является более быстрое восстановление Np(VI). Снижение скорости восстановления Pu(VI) в присутствии Np(VI) объяснено не только тем, что последний быстрее взаимодействует с пероксидом водорода и азотистой кислотой, но и реакцией между Np(VI) и Pu(V).

При исследовании радиолиза азотнокислых растворов, содержащих Np(IV) и Pu(IV), под действием α-излучения<sup>244</sup>Cm показано, что начальные скорости накопления Np(V) и исчезновения Pu(IV) отличаются от таковых для систем, содержащих только Np(IV) или Pu(IV).<sup>152</sup> В частности, отмечено увеличение скорости окисления Np(IV) вследствие (одна из причин) окисления Np(IV) ионами Pu(IV). Предло-

жена модель радиолиза данной системы и с помощью 42 реакций описаны протекающие окислительно-восстановительные процессы.

### 3. Газовыделение при радиолизе кислых растворов плутония

При некоторых технологических операциях с азотнокислыми водными растворами плутония возможно образование взрывоопасной газовой смеси. В исследованиях газовыделения при радиолизе особое внимание уделяется проблеме предотвращения формирования такой смеси. До 1980 г. выполнено много измерений газовыделения в случае α-радиолиза. При α-радиолизе процесс происходит с существенно большими выходами, чем при γ-радиолизе.<sup>1</sup>

При α-радиолизе азотнокислых растворов плутония с концентрациями HNO<sub>3</sub> и плутония соответственно 1–9.9 и 0.188–0.42 моль·л<sup>-1</sup> обнаружено образование водорода, кислорода, азота, закиси и оксида азота (наибольший выход у водорода). Выходы уменьшаются от 0.2 до 0.018 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup> при увеличении концентрации HNO<sub>3</sub> от 1 до 9.9 моль·л<sup>-1</sup>. Выходы кислорода для этих концентраций составляют 0.082 и ~0 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Выходы азота, закиси и оксида азота в 9.7 моль·л<sup>-1</sup> растворе HNO<sub>3</sub> составляют 0.043, 0.0031 и 6·10<sup>-4</sup> молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup> соответственно.

Несколько образцов 8.5 моль·л<sup>-1</sup> раствора HNO<sub>3</sub>, содержащего ~1 моль·л<sup>-1</sup> Pu(IV), хранились в течение 52 месяцев. Измеренные при этом средние значения выходов таковы, молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup>: G(сумма газов) = 0.060, G(H<sub>2</sub>) = 0.033, G(O<sub>2</sub>) = 0.021, G(N<sub>2</sub>) = 0.005; обнаружены также следовые количества оксидов азота.

Уменьшение выхода водорода с ростом концентрации HNO<sub>3</sub> (и, очевидно, ионов плутония) связано с захватом радикалов-восстановителей из шпор, следствием чего является подавление образования водорода. Молекулярный кислород появляется в результате прямого действия излучения на NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и HNO<sub>3</sub>, а также за счет реакций H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub> с ионами плутония (преимущественно с Pu(IV)). В 1 моль·л<sup>-1</sup> растворе HNO<sub>3</sub> выходом O<sub>2</sub> по механизму прямого действия можно пренебречь. Значение G(O<sub>2</sub>) существенно меньше, чем G<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, это обусловлено протеканием реакции между HNO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. С ростом концентрации HNO<sub>3</sub> скорость данной реакции увеличивается, поэтому G(O<sub>2</sub>) уменьшается. Азот и его оксиды появляются в результате прямого действия излучения на NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и HNO<sub>3</sub>.

Расчет, проведенный нами, показывает, что значения G(H<sub>2</sub>) при α-радиолизе растворов Pu(IV) (50 г·л<sup>-1</sup>) в 1 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, 1 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> и 0.1 моль·л<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно равны, молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup>: 0.21, 0.38 и 1.6. По нашему мнению, уменьшение выхода в растворах HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> по сравнению с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обусловлено следующими причинами. В разбавленном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ионы Pu(IV) образуют сульфаток комплексы, которые медленнее, чем аквакомплекс, реагируют с e<sub>aq</sub><sup>-</sup> и H; кроме того, в сернокислых растворах наблюдается окисление Pu(III) атомом H, в результате которого появляется H<sub>2</sub>. В растворах HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> ионы плутония акцептируют большее количество предшественников H<sub>2</sub> из шпор, чем в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В работе<sup>153</sup> приведено уравнение, позволяющее рассчитывать количество водорода, выделяющегося из высокоактивных отходов, содержащих, наряду с другими веществами, нитраты и плутоний. Под воздействием α-частиц <sup>239</sup>Pu на рассолы, содержащие плутоний, выходы водорода в зависимости от состава рассола изменялись от 0.6 до 1.5 молекула·(100 эВ)<sup>-1</sup> (см.<sup>154</sup>). Отмечено,<sup>155</sup> что при α-радиолизе нитратных растворов плутония выход водорода почти не зависит от того, в какой форме плутоний находится в системе (в виде Pu(IV) или Pu(VI)).

#### 4. Радиолитический окисление Pu(VI) в щелочных водных растворах

При  $\gamma$ -радиолитическом окислении щелочных растворов Pu(VI) происходит его восстановление сначала до Pu(V), а затем до Pu(IV).<sup>63, 156</sup> Выход восстановления равен  $1.5\text{--}1.6 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  независимо от концентрации щелочи в исследованном интервале (от 1 до 6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ). Как и в случае  $\gamma$ -радиолитического окисления щелочных водных растворов Np(VI), наблюдается специфический колебательный процесс в изменении оптического поглощения облучаемого раствора. «Колебания» обусловлены первоначальным снижением интенсивности поглощения Pu(VI) вследствие восстановления до Pu(V), последующим ее увеличением из-за образования тонкодисперсной суспензии и вызванного этим рассеянием света на ее частицах, вновь уменьшением интенсивности светопоглощения из-за осаждения осадка и т.д. Однако в отличие от  $\gamma$ -радиолитического окисления щелочных растворов Np(VI) возникновение пероксидного комплекса Pu(V) в растворах, содержащих нитрат, не обнаружено, что, связано с его низкой стабильностью.

Механизм радиолитических превращений Pu(VI) в аэрированных щелочных растворах сходен с таковым для Np(VI). Главное отличие заключается в том, что Pu(V), возникший при восстановлении, диспропорционирует на Pu(IV) и Pu(VI).<sup>63, 156</sup>

При радиолитическом окислении щелочных водных растворов Pu(VI) в присутствии акцепторов радикалов-восстановителей, трансформирующих их в радикалы-окислители, образуются ионы Pu(VII). Впервые это наблюдалось в работе<sup>118</sup>. Облучению подвергались щелочные растворы Pu(VI), насыщенные закисью азота. Как уже отмечалось, это соединение, реагируя с  $e_{aq}^-$ , образует ион-радикал  $O_2^-$ . Позднее окисление Pu(VI) было исследовано более подробно.<sup>157</sup> С учетом индукционного эффекта начальный выход образования Pu(VII) в 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  NaOH составил  $5.4 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Механизм радиолитического окисления Pu(VI) в щелочных растворах аналогичен механизму окисления Np(VI).

Авторы статей<sup>158, 159</sup> наблюдали образование Pu(VII) при  $\gamma$ -радиолитическом окислении аэрированных растворов Pu(VI) в 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  NaOH в присутствии  $S_2O_8^{2-}$ . Найдено, что  $G[\text{Pu(VII)}] = 4.0 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при  $[\text{Pu(VI)}] = 5.1 \cdot 10^{-4}$  и  $[S_2O_8^{2-}] = 0.07 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Это значение совпадает с величиной выхода Np(VII) в 1 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе NaOH, содержащем ионы  $S_2O_8^{2-}$ . Последние реагируют с  $e_{aq}^-$ ; образующийся при этом ион-радикал  $S_2O_8^{3-}$  вступает в реакцию с  $OH^-$  и превращается в конечном итоге в  $O_2^-$ . Экспериментальное значение  $G[\text{Pu(VII)}]$  ниже расчетной величины ( $\sim 4.7 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ ), что, по-видимому, обусловлено побочными реакциями ион-радикалов  $O_2^-$  (продукт реакции между  $O_2^-$  и  $O_2$ ) и/или  $S_2O_8^{3-}$ . При  $[\text{Pu(VI)}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  выход образования Pu(VII) равен  $\sim 2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Уменьшение выхода по сравнению с более разбавленными растворами Pu(VI) обусловлено тем, что ион-радикал  $S_2O_8^{3-}$  в щелочной среде может обладать сравнительно высокой стабильностью, достаточной для частичного взаимодействия с Pu(VI).

Облучение аэрированных щелочных растворов Pu(VII) приводит к его восстановлению.<sup>157</sup> Выход восстановления не зависит от концентрации Pu(VII) (исследовался диапазон  $2.4 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и щелочи (в диапазоне  $0.87$ – $3.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ); он равен  $2.35 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Механизм процесса обсужден в книге<sup>1</sup>.

В работе<sup>160</sup> изучено поведение Pu(IV) и Pu(VI) в  $1\text{--}15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворах NaOH, содержащих нитрат, в течение 2 лет облучавшихся  $\alpha$ -частицами, испускаемыми плутонием. Обнаружено, что в растворах над осадком гидроксида Pu(IV) сначала накапливался, а затем убывал Pu(V). Снижение концентрации Pu(V) начиналось через 1–2,

7, 20 и 56 дней соответственно в растворах 1, 2–9, 10 и 15 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  NaOH.

Автор работы<sup>160</sup> не обсуждал вопрос о возможных окислителях и восстановителях в рассматриваемой системе. Убыль Pu(V) он связал с изменением степени кристалличности гидроксида Pu(IV). По нашему мнению, в системе протекают два процесса: окисление Pu(IV) в осадке и восстановление Pu(V) в объеме раствора. В роли окислителей выступают ион-радикал  $O_2^-$  и пероксид водорода  $HO_2^-$ . Отметим, что  $HO_2^-$  способен окислять свежесоздаваемый гидроксид Pu(IV).<sup>161</sup> Восстановителями Pu(V) могут быть  $e_{aq}^-$ , H и ион-радикал  $NO_3^{2-}$  (последний возникает в результате реакций  $e_{aq}^-$  и H с нитратом). По нашей оценке,  $G[-\text{Pu(V)}]$  уменьшается от  $15.5$  до  $2.6 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при увеличении концентрации NaOH от 1 до 15 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ . Столь высокие выходы могут быть связаны не только с ионами Pu(V), но и с плутонием в коллоидной форме.

Шестивалентный плутоний, введенный в щелочные растворы постепенно восстанавливается.<sup>161</sup> Начальные выходы восстановления, определенные нами на основе данных работы<sup>160</sup> об изменении концентрации Pu(VI), снижаются от  $25.2$  до  $2.6 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при возрастании активности раствора NaOH от 0.6 до 3.4. Если предположить, что выходы продуктов  $\alpha$ -радиолитического окисления воды в щелочных растворах остаются такими же, как в серно- или хлорнокислых растворах, то теоретический выход восстановления Pu(VI) до Pu(V) должен быть равен  $\sim 3 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Более высокие значения могут быть обусловлены присутствием органических примесей и (или) соосаждением Pu(VI) с Pu(V). С течением времени часть Pu(V) в осадке превращается в Pu(IV), что приводит к изменению цвета осадка.<sup>160</sup>

## VII. Америций

### 1. $\gamma$ -Радиолитический окисление Am(III) в щелочных водных растворах

В работах, выполненных до 1980 г., исследован  $\gamma$ -радиолитический окисление Am(III) в слабых растворах Am(III), насыщенных закисью азота, азотно- и фосфорнокислых, а также щелочных растворах Am(III). Наиболее важные результаты представлены в табл. 18.

Для выяснения механизма радиолитического окисления Am(III) использовался метод импульсного радиолитического окисления с оптической регистрацией короткоживущих частиц.<sup>52, 165</sup> Найдено, что промежуточным продуктом окисления Am(III) является короткоживущий ион Am(IV), который был идентифицирован по широкой полосе оптического поглощения с максимумом при 340 нм, появляющейся под действием импульса электронов. По накоплению Am(IV) была измерена константа скорости реакции между Am(III) и  $OH^-$  в различных условиях (см. табл. 6). Данная реакция исследовалась также методом импульсного радиолитического окисления (см., например, <sup>30, 166</sup>).

В растворах Am(III), насыщенных  $N_2O$ , ионы Am(IV) исчезают в реакции второго порядка. При  $[\text{Am(III)}]_0 > 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  такой реакцией, как было установлено, является диспропорционирование Am(IV). Найдено,<sup>52</sup> что при pH 2.0 и 2.6–3.2 константы скорости этого процесса (величины  $2k$ ) соответственно равны  $4.5 \cdot 10^6$  и  $6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . По данным работы<sup>30</sup>, при pH 5.2 значение  $2k$  равно  $1.0 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При меньших концентрациях Am(III), кроме диспропорционирования, происходит также взаимодействие Am(IV) с  $HO_2$  и  $H_2O_2$ . В аэрированных растворах Am(IV) исчезает в реакции второго порядка. Это — взаимодействие Am(III) с  $HO_2$ . Измеренные значения константы скорости этого процесса представлены в табл. 14. Видно, что константа зависит от pH раствора. Это объяснено различной степенью гидролиза ионов Am(IV) при использованных величинах pH.

**Таблица 18.** Выходы радиолитических превращений америция в водных растворах.<sup>1</sup>

| Америций                                                                         | Излучение               | Среда                                                                                |                              | G,<br>ион · (100 эВ) <sup>-1</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
|                                                                                  |                         | I                                                                                    | II                           |                                    |
| Окисление до Am(V)                                                               |                         |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(III)                                                                          | γ                       | HClO <sub>4</sub> , насыщение N <sub>2</sub> O                                       | (~4.0)                       | 0.85                               |
|                                                                                  | α                       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                                       | 3.0–5.5                      | —                                  |
|                                                                                  | α                       | NaCl                                                                                 | 5.0, (8.3)                   | 0.6 <sup>a</sup>                   |
| Восстановление до Am(III)                                                        |                         |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(IV)                                                                           | α                       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                                       | 10                           | —                                  |
| Am(IV), комплекс с P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> <sup>10-</sup> | α                       | HClO <sub>4</sub>                                                                    | (2.0–4.0)                    | 4.4                                |
| Am(IV)                                                                           | α                       | HNO <sub>3</sub>                                                                     | 0.4                          | 8.8                                |
|                                                                                  | α                       | NH <sub>4</sub> F                                                                    | 13.0                         | ~4.0                               |
|                                                                                  | Am(V)                   | α                                                                                    | HClO <sub>4</sub>            | 0.1–2.0                            |
| Am(V)                                                                            | α                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                       | 1.0                          | 1.4                                |
|                                                                                  | α                       | HNO <sub>3</sub>                                                                     | 0.5–9.0                      | 0.019–0.61 <sup>b</sup>            |
|                                                                                  | α                       | HCl                                                                                  | 0.5                          | 1.74                               |
|                                                                                  | α                       | HClO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                   | 0.1 + 0.01                   | 1.7                                |
|                                                                                  | Восстановление до Am(V) |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(VI)                                                                           | α                       | HNO <sub>3</sub>                                                                     | 0.1–4.7                      | 3.0–4.0                            |
|                                                                                  | α                       | HNO <sub>3</sub>                                                                     | См. <sup>c</sup>             | 3.3–64.0                           |
|                                                                                  | α                       | HClO <sub>4</sub>                                                                    | 0.2–6.0                      | 3.0–4.0                            |
|                                                                                  | α                       | HClO <sub>4</sub>                                                                    | 12.0                         | 0                                  |
|                                                                                  | α                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                       | 0.1–10.0                     | 1.2–4.0                            |
| Восстановление до Am(III)                                                        |                         |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(VI)                                                                           | γ                       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                                       | 3.0                          | 2.2                                |
|                                                                                  | α                       | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                                       | 3.0 и                        | 1.0–2.3                            |
|                                                                                  |                         |                                                                                      | 10.0–11                      | 1.2–4.0                            |
| Восстановление до Am(V)                                                          |                         |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(VI)                                                                           | α                       | NaHCO <sub>3</sub> или K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                | —                            | 4.0                                |
| Восстановление до Am(IV)                                                         |                         |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(VI), комплекс с P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> <sup>10-</sup> | α                       | K <sub>10</sub> P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub>                       | (3.0–8.0) · 10 <sup>-3</sup> | 0.35 <sup>d</sup>                  |
| Окисление до Am(VII)                                                             |                         |                                                                                      |                              |                                    |
| Am(VI)                                                                           | γ                       | NaOH, в присутствии N <sub>2</sub> O или S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> | 1.0–3.0                      | —                                  |

<sup>a</sup> Выход оценен по данным работы <sup>162</sup>. <sup>b</sup> Выходы оценены по данным работы <sup>163</sup>. <sup>c</sup> Среда изменялась от pH 3.1 до концентрации HNO<sub>3</sub>, равной 14.3 моль · л<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> Выходы оценены по данным работы <sup>164</sup>.

Измерена константа скорости реакции между Am(IV) и пероксидом водорода (см. табл. 9). Была сделана попытка <sup>52</sup> определить константу скорости реакции между Am(IV) и Am(V). По приблизительной оценке, верхний предел такой константы составляет 3 · 10<sup>4</sup> л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

Как показывают эксперименты с использованием метода импульсного радиолитического анализа, <sup>30, 31, 166</sup> в результате реакции e<sub>aq</sub><sup>-</sup> с Am(III) образуется Am(II). Он имеет полосу поглощения с максимумом при 310 (см.<sup>31</sup>) или 312 нм (см.<sup>30</sup>). Определенные значения константы скорости данной реакции приведены в табл. 3. Интенсивность оптического поглощения этого иона уменьшается при понижении pH раствора. Ион Am(II) нестабилен. При pH 4.7 он исчезает с периодом полупревращения 70 мкс. <sup>31</sup> При высокой концентрации Am(III) и малой дозе за импульс Am(II) реагирует с водой.<sup>30</sup> Константа скорости этого процесса равна 9.7 · 10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>.

Результаты, полученные с помощью импульсного радиолитического анализа, позволили предложить механизм окисления Am(III) при γ-радиолитическом окислении его слабых кислотных растворов, насыщенных N<sub>2</sub>O. Подробно он обсужден в книге <sup>1</sup>.

Превращения ионов Am(VI) при γ-радиолитическом окислении изучены в азотно- и фосфорнокислых водных растворах, а также в щелочных растворах. В последнем случае облучение использовалось для получения Am(VII).

В книге <sup>1</sup> с учетом возможного механизма радиолитических превращений Am(VI) в азотнокислых растворах при γ-радиолитическом окислении выведено уравнение для G[Am(VI)]. Расчет с его помощью дал величины выходов для 0.1 и 1 моль · л<sup>-1</sup> растворов HNO<sub>3</sub>, равные соответственно 5.0 и 5.3 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Это близко к экспериментальным значениям. Для 4.7 моль · л<sup>-1</sup> раствора HNO<sub>3</sub> указанное уравнение нельзя использовать, поскольку в этом случае необходимо учитывать прямое действие ионизирующего излучения на HNO<sub>3</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

При радиолитическом окислении фосфорнокислых растворов Am(VI) важную роль играет радикал H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>·</sup>, который проявляет окислительные свойства.<sup>167</sup> Поэтому не исключено, что он, как и радикал OH, может окислять образовавшиеся ионы Am(V), Am(IV) и Am(III). Однако возможно, что эти реакции окисления медленные, и с ними может конкурировать рекомбинация H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>·</sup> с образованием H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. На основе этого сделан вывод о том, что теоретический выход должен быть в интервале 0.77 ≤ G[Am(VI)] ≤ 1.4 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Экспериментальное значение существенно выше. Возможные причины указанного расхождения приведены в работе <sup>1</sup>.

Как и в случае нептуния и плутония, при γ-радиолитическом окислении щелочных растворов Am(VI) в некоторых условиях образуется Am(VII). В качестве акцепторов гидратированных электронов были использованы N<sub>2</sub>O и S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (см. табл. 18).<sup>168</sup> Детали процесса получения Am(VII) описаны в книге <sup>1</sup>, там же рассмотрен механизм окисления.

## 2. α-Радиолитический анализ водных растворов америция

Радиолитический анализ водных растворов ионов америция под действием собственного α-излучения исследовался в различных средах: в азотно-, серно-, соляно- и фосфорнокислых растворах, в карбонатной среде, в присутствии бромата натрия, «ненасыщенных» фосфорвольфрамовых кислот и др. В хлорнокислых растворах исследованы радиолитические превращения ионов Am(VI), Am(V) и Am(III). Если учитывать возможный механизм восстановления Am(VI) в хлорнокислых растворах, можно получить теоретическое значение выхода, равное 3.0 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Эта величина согласуется только с некоторыми экспериментальными значениями выходов (см. табл. 18). Разброс экспериментальных величин выходов обусловлен использованием растворов разной степени чистоты. Некоторый вклад вносит реакция восстановления Am(VI) водой.<sup>169</sup> Снижение G[Am(VI)] до 0 в 12 моль · л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub> можно объяснить изменением выходов продуктов радиолитического анализа воды и резким торможением реакции Am(VI) с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

По мере накопления Am(V) в растворе становится возможным восстановление его радикалом HO<sub>2</sub> и e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. Пероксид водорода не реагирует с Am(V) до полного израсходования Am(VI).

Приведенные в табл. 18 сведения о радиолитическом поведении Am(VI) получены при мощности дозы α-излучения менее 0.2 Гр · с<sup>-1</sup>. α-Радиолитический анализ растворов Am(VI) в 0.1–11 моль · л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> при мощностях дозы 0.01–4.6 Гр · с<sup>-1</sup> изучен в работе <sup>170</sup>. В качестве источника α-частиц использовался <sup>244</sup>Cm. Начальный выход восстановления в 0.13 моль · л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub> (I = 2.9 Гр · с<sup>-1</sup>) равен 3.1 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. С увеличением концентрации кислоты до 0.5–1 моль · л<sup>-1</sup> выход несколько снижается, но при концентрациях выше 2 моль · л<sup>-1</sup> наблюдается рост

выхода восстановления: в 7 моль·л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub> составляет ~48 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Очевидно, столь высокий выход обусловлен наличием органических примесей.

В растворах, содержащих 0.2 моль·л<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> и переменное количество NaClO<sub>4</sub>, выход монотонно увеличивается с ростом концентрации NaClO<sub>4</sub>, достигая 5.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> при [NaClO<sub>4</sub>] = 7 моль·л<sup>-1</sup> (см.<sup>170</sup>). Обнаружена некоторая зависимость выхода восстановления от концентрации Am(VI). В 1 моль·л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub> выход не зависит от мощности дозы, но в 5.5 моль·л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub> он пропорционален I<sup>2</sup>.

Отметим, что увеличение выхода восстановления при высоких концентрациях HClO<sub>4</sub> или NaClO<sub>4</sub> в некоторой степени обусловлено взаимодействием Am(VI) с продуктами радиолитического разложения перхлорат-иона. В частности, обнаружено<sup>171</sup> восстановление ионов Am(VI) со сравнительно высокой скоростью при пропускании ClO<sub>2</sub> через хлорнокислый раствор Am(VI).

В статье<sup>171</sup> в отличие от работы<sup>170</sup> показано, что G[—Am(VI)] не зависит от концентрации Am(VI). Так, в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> растворе HClO<sub>4</sub> выход равен 2.3–2.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> в диапазоне концентраций Am(VI) (1.5–6)·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>.

В хлорнокислых растворах при α-радиолизе Am(V) восстанавливается до Am(III) (см. табл. 18). В книге<sup>1</sup> с учетом механизма радиолиза хлорнокислых растворов Am(V) получено уравнение для G[—Am(V)], равного G[Am(III)], с помощью которого найдено, что теоретический выход составляет 1.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Экспериментальные значения близки к этой величине. Несколько большие выходы при сравнительно высоких концентрациях ионов Am(V) обусловлены захватом ими радикалов-восстановителей из шпор.

Обнаружено,<sup>172</sup> что при длительной выдержке слабоскислых насыщенных растворов NaClO<sub>4</sub>, содержащих Am(III) и Cm(III), выпадают осадки. Со временем количество осадков увеличивается, их цвет изменяется от светло-коричневого до черного. Время образования осадков уменьшается с увеличением мощности дозы. В спектре оптического поглощения раствора над осадком наблюдаются полосы, характерные для Am(V) (4%) и продуктов радиолитического разложения ионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Раствор из слабоскислого становится нейтральным. Рентгеноструктурный анализ показал, что осадки содержат NaCl (80%), NaClO<sub>3</sub> (20%) и гидроксиды америция и кюрия. При растворении осадков было установлено, что ~30% америция в них находилось в пятивалентном состоянии.

Рядом авторов изучался α-радиолиз сернокислых растворов Am(VI). Найденные значения выходов восстановления <sup>241</sup>Am(VI) колеблются от 1.2 до 4.0 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup> (см. табл. 18). Вероятно, процессы, протекающие при α-радиолизе серно- и хлорнокислых растворов Am(VI), одинаковы. Тогда теоретическое значение G[—Am(VI)] должно составлять 3.0 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Причины различия экспериментальных и теоретических значений, по-видимому, те же, что и в случае хлорнокислых растворов.

Отметим, что величины G[—Am(VI)] в концентрированных растворах серной кислоты меньше, чем в разбавленных. Это можно объяснить частичным захватом ионами HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и серной кислотой радикалов OH из шпор и уменьшением вследствие этого G<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>. Радикалы HSO<sub>4</sub> (или SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) — окислители, и они, как и радикалы OH, могут окислять образовавшийся Am(V).

Пятивалентный америций в сернокислых растворах под действием α-излучения восстанавливается (см. табл. 18). При этом Am(V) в 1 моль·л<sup>-1</sup> растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сначала расходуется с постоянной скоростью, затем скорость уменьшается.

В случае азотнокислых растворов исследовались восстановление Am(VI) и Am(V), а также влияние ионов S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> и BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> на устойчивость Am(VI) при α-радиолизе.

Восстановление Am(VI) в азотнокислых растворах при α-радиолизе обусловлено теми же реакциями, что и при γ-облучении. С учетом этого получено<sup>1</sup> уравнение для G[—Am(VI)]. Его применение в случае 0.5 моль·л<sup>-1</sup> раствора HNO<sub>3</sub> дает теоретическую величину выхода, равную 4.74 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Экспериментальные величины G[—Am(VI)], найденные разными авторами, различаются между собой весьма существенно (см. табл. 18). Вероятно, это обусловлено недостаточной чистотой растворов, использовавшихся в ряде работ.

Изучение<sup>173</sup> поведения Am(VI) в растворах HNO<sub>3</sub> и LiNO<sub>3</sub> под действием α-излучения <sup>244</sup>Cm показало, что при [HNO<sub>3</sub>] ≤ 6 моль·л<sup>-1</sup> Am(VI) восстанавливается до Am(V) (к моменту исчезновения Am(VI) накапливается не более 4% Am(III)). При [HNO<sub>3</sub>] > 6 моль·л<sup>-1</sup> количество образующегося Am(III) возрастает. Причиной является диспропорционирование Am(V). Выходы восстановления Am(VI) в присутствии LiNO<sub>3</sub> значительно возрастают. По нашим оценкам, в 2.9·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> растворе Am(VI), содержащем 0.01 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> и 1 моль·л<sup>-1</sup> LiNO<sub>3</sub>, выход равен 48 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Если [LiNO<sub>3</sub>] = 9.1 моль·л<sup>-1</sup>, то G[—Am(VI)] = 75.5 ион·(100 эВ)<sup>-1</sup>. Очевидно, такие большие выходы обусловлены наличием в растворах неидентифицированных примесей.

В азотнокислых растворах Am(V) восстанавливается до Am(III) под действием α-частиц (см. табл. 18). В 0.01 моль·л<sup>-1</sup> растворе HNO<sub>3</sub> выход восстановления Am(V) почти не отличается от выходов в разбавленных растворах HClO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По мере роста [HNO<sub>3</sub>] до 4.5 моль·л<sup>-1</sup> или [LiNO<sub>3</sub>] до 1 моль·л<sup>-1</sup> начинает сказываться взаимодействие нитрат-ионов с радикалами-восстановителями, поэтому выход восстановления Am(V) уменьшается. В 6–9 моль·л<sup>-1</sup> растворах HNO<sub>3</sub> становится заметным диспропорционирование Am(V), что приводит к увеличению наблюдаемого выхода восстановления.

При исследовании α-радиолиза азотнокислых растворов Am(VI), содержащих ионы S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, найдено, что при постоянной концентрации HNO<sub>3</sub> выход восстановления Am(VI) уменьшается с ростом концентрации S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Наоборот, при постоянной концентрации персульфат-ионов G[—Am(VI)] увеличивается с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>. Подробная интерпретация этих эффектов приведена в работе<sup>1</sup>.

Как и в случае Am(VI), ионы S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> оказывают влияние на устойчивость Am(V) в азотнокислых растворах при α-радиолизе. Выходы восстановления Am(V) сложным образом зависят от концентраций Am(V), HNO<sub>3</sub> и S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, а также мощности дозы. Введение бромат-ионов в азотнокислый раствор Am(V) снижает скорость его восстановления при α-радиолизе.

Пятивалентный америций в солянокислом растворе при α-радиолизе восстанавливается (см. табл. 18). Восстановление происходит в реакциях с HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и атомами водорода, возникшими при радиолизе воды и взаимодействии с e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. Ионы Cl<sup>-</sup> реагируют с радикалами OH в объеме раствора и частично в шпорах (в последнем случае это приводит к уменьшению G<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>). Ион-радикалы Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, возникшие при взаимодействии OH с Cl<sup>-</sup>, могут как окислять Am(V), так и реагировать с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (в последнем случае появляется OH). Образующийся Am(VI) восстанавливается пероксидом водорода и хлорид-ионами.

Изучено<sup>136, 162</sup> поведение Am(III) в концентрированных растворах NaCl под действием α-излучения. В работе<sup>162</sup> изучались радиолитические превращения Am(III) в 5 моль·л<sup>-1</sup> растворе NaCl при pH 8.3. Конечный продукт α-радиолиза — Am(V). Механизм радиолиза включает взаимодействие OH с Cl<sup>-</sup> (образование Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>), а также, по мнению авторов публикации<sup>162</sup>, образование HClO. Окислителями выступают ClO<sup>-</sup> и, возможно, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Могут иметь место реакции Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> с Am(V) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также Am(VI) с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Cl<sup>-</sup>.

В фосфорнокислых растворах исследовано восстановление Am(VI), Am(V) и Am(IV) (см. табл. 18). Рассмотрим наиболее важные результаты. Как и при  $\gamma$ -радиолизе, Am(VI) восстанавливается до Am(III). При этом  $G[-\text{Am(VI)}]$  практически не зависит от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , но уменьшается с ростом мощности дозы. Механизм восстановления Am(VI) при  $\alpha$ -радиолизе включает те же реакции, что и при  $\gamma$ -радиолизе. Подобно  $\gamma$ -радиолизу, экспериментальные величины значительно выше теоретической величины; возможные причины те же.

В ряде работ исследована устойчивость комплекса Am(IV) с фосфорвольфрамом (см. табл. 18). Стабильность комплекса Am(IV) с  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  зависит от pH и концентрации фосфорвольфрамата. Авторы работы<sup>164</sup> считают, что Am(IV) восстанавливается радиолитически и водой. Исследование устойчивости Am(VI) в растворах  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  показало,<sup>174</sup> что Am(VI) переходит в Am(IV). Значения  $G[-\text{Am(VI)}]$ , оцененные нами, изменяются от 3.3 до 0.35 ион  $\cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  при изменении pH от 0 до 6.

## VIII. Другие актиниды

Сведения о радиолизе водных растворов трансактиновых элементов малочисленны. Связано это с небольшими периодами полураспада и труднодоступностью этих элементов. В литературе имеются данные о радиолизе растворов ионов юрия, берклия и калифорния.

### 1. Растворы юрия

Несколько работ посвящено  $\alpha$ -радиолизу водных растворов Cm(IV) в присутствии комплексообразователей. Найдено,<sup>1</sup> что  $^{244}\text{Cm(IV)}$  в 15 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  растворе CsF при 10.5°C под действием собственного  $\alpha$ -излучения восстанавливается до Cm(III), причем константы скорости восстановления и  $G[-\text{Cm(IV)}]$  равны соответственно  $2.17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $3.08 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Выход восстановления Cm(IV) должен определяться его реакциями с  $\text{H}$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и обратным окислением образовавшегося Cm(III) радикалом OH. К сожалению, отсутствие данных о выходах первичных продуктов  $\alpha$ -радиолиза концентрированных водных растворов фторид-ионов не позволяет вычислить теоретический выход восстановления Cm(IV) и сравнить с ним экспериментальное значение.

Устойчивость Cm(IV), полученного окислением Cm(III) пероксодисульфатом при нагревании в присутствии  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , изучена в работах<sup>1,175</sup>. При комнатной температуре (без удаления окислителя) Cm(IV) восстанавливается до Cm(III); выход равен  $2.63 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ .

В присутствии окислителя в начальный период (до восстановления Cm(IV) на ~50%) скорость процесса постоянна, затем наблюдается отклонение от линейной зависимости. Для начального участка  $G[-\text{Cm(IV)}] = 4.74 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . В работе<sup>175</sup> использовали комплекс Cm(IV) с фосфорвольфрамом. Обнаружено, что убыль Cm(IV), а также Am(IV) и Cf(IV) подчиняется уравнению

$$-\frac{d[\text{An(IV)}]}{dt} = k_0 + k_1[\text{An(IV)}], \quad (12)$$

где  $k_0$  — скорость радиационно-химического процесса.

Выход восстановления, оцененный по величине  $k_0$ , составляет более  $20 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$  (в диапазоне pH 1.5–6.1 и концентрации гетерополианиона  $0-0.012 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). В обсуждаемых работах концентрация фосфорвольфрамата превышала концентрацию юрия; поэтому  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  и  $\text{H}$  должны реагировать преимущественно с гетерополианионом с образованием «гетерополисини». Константа скорости соответствующей реакции  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  равна  $\sim 1.2 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (см.<sup>5</sup>). Поэтому не исключено, что гетерополианионы акцеп-

тируют предшественников  $\text{H}_2$  из шпор. Очевидно, гетерополисини реагирует с Cm(IV). Выход восстановления определяется уравнением

$$G[-\text{Cm(IV)}] = G_{\text{e}_{\text{aq}}^-} + G_{\text{H}} + G_{\text{HO}_2} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + 2AG_{\text{H}_2} - G_{\text{OH}}, \quad (13)$$

где  $A$  — доля уменьшения выхода водорода за счет захвата его предшественников гетерополианионами в шпорах.

В предельном случае выход восстановления Cm(IV) в результате  $\alpha$ -радиолиза может достигать  $5.8 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Наиболее вероятная причина высоких выходов, приведенных в статье<sup>155</sup>, — наличие органических примесей.

Деаэрированные перхлоратные растворы Cm(III), содержащие *трет*-бутиловый спирт (он использовался в качестве акцептора радикалов OH), исследовались методом импульсного радиолиза.<sup>166</sup> Обнаружено, что в растворе в результате прохождения электронного импульса появляется оптическое поглощение с максимумом при 240 нм. Оно было отнесено к Cm(II), возникающему в реакции с  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ . Однако большой отрицательный потенциал пары Cm(III)/Cm(II) заставляет усомниться в правильности интерпретации этих данных. В растворе, насыщенном  $\text{N}_2\text{O}$ , воздействие импульса электронов приводит к возникновению оптического поглощения с максимумом при 260 нм. Оно было отнесено к Cm(IV) — продукту реакции Cm(III) с радикалом OH.

### 2. Растворы берклия

Исследовано<sup>176</sup> окисление Bk(III) в двухфазной системе водный 6 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  раствор  $\text{HNO}_3-0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК) в декане при  $\gamma$ -радиолизе. Обнаружено, что берклий в результате облучения почти полностью переходит в четырехвалентное состояние при экстракции в органическую фазу. В рассматриваемой системе Bk(III) окисляется радикалом  $\text{NO}_3$ . Образовавшийся Bk(IV) восстанавливается азотистой кислотой и параллельно экстрагируется в органическую фазу.

В растворе 2 моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  трехвалентный берклий окисляется до Bk(IV) под действием собственного  $\beta$ -излучения. Период полупревращения составляет 2.5 ч, чему соответствует  $G[-\text{Bk(III)}] = 5.45 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Механизм процесса рассмотрен в книге<sup>1</sup>. С учетом этого механизма получено уравнение для  $G[\text{Bk(IV)}]$ , расчет по которому показал, что теоретическая величина выхода составляет  $8.2 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ . Экспериментальное значение существенно меньше. Наиболее вероятно, из-за низкой концентрации Bk(III) радикалы-окислители неполностью расходуются в реакциях с Bk(III) и принимают участие в побочных процессах (например, взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и/или  $\text{O}_2^-$ ).

С помощью метода импульсного радиолиза наблюдали образование Bk(II) под действием импульса электронов на деаэрированный  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  раствор Bk(III), содержащий *трет*-бутиловый спирт (pH 5).<sup>32</sup> Появление Bk(II) обусловлено реакцией Bk(III) с  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  (ее константа скорости приведена в табл. 3). Ион Bk(II) имеет спектр поглощения с максимумом при 310 нм (молярный коэффициент экстинкции при этой длине волны равен  $230 \text{ м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Этот ион короткоживущий; константа скорости исчезновения составляет  $1.53 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

Устойчивость  $^{249}\text{Bk(IV)}$  в кислых растворах к действию собственного  $\beta$ -излучения исследовалась авторами ряда работ (см., например,<sup>1,177-179</sup>). Найдено, что Bk(IV) в сернокислом растворе восстанавливается под действием собственного  $\beta$ -излучения и водой, причем значения  $G[-\text{Bk(IV)}]$  составляют от 0.83 до  $6.5 \text{ ион} \cdot (100 \text{ эВ})^{-1}$ , уменьшаясь с ростом концентрации кислоты. В хлорнокислых растворах выходы восстановления, измеренные разными

**Таблица 19.** Выходы восстановления Bk(IV) при  $\beta$ -радиолизе в различных средах.

| [Bk(IV)] · 10 <sup>3</sup> ,<br>моль · л <sup>-1</sup> | Среда                                                                                                          |                          | G[–Bk(IV)],<br>ион · (100 эВ) <sup>-1</sup> | Ссыл-<br>ки |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|-------------|
|                                                        | I                                                                                                              | II                       |                                             |             |
| 6.9–12.7                                               | HClO <sub>4</sub>                                                                                              | 1.0                      | 2.4                                         | 177         |
| 4.5                                                    | HClO <sub>4</sub>                                                                                              | 2.0                      | 2.8                                         | 177         |
| 3.0                                                    | HClO <sub>4</sub>                                                                                              | 3.0                      | 2.9                                         | 177         |
| 2.6                                                    | HClO <sub>4</sub>                                                                                              | 5.0                      | 3.1                                         | 177         |
| 4.0                                                    | HNO <sub>3</sub>                                                                                               | 0.5                      | 4.3                                         | 177         |
| 2.4                                                    | HNO <sub>3</sub>                                                                                               | 1.0                      | 4.6                                         | 177         |
| 3.3                                                    | HNO <sub>3</sub>                                                                                               | 3.0                      | 5.7                                         | 177         |
| 2.8                                                    | HNO <sub>3</sub>                                                                                               | 6.0                      | 5.9                                         | 177         |
| 6.7 · 10 <sup>-2</sup>                                 | HNO <sub>3</sub>                                                                                               | 9.0                      | 4.7                                         | 178         |
| 7.0 · 10 <sup>-2</sup>                                 | HNO <sub>3</sub>                                                                                               | 9.0                      | 3.6                                         | 178         |
| <0.1                                                   | HNO <sub>3</sub> +<br>+ AgNO <sub>3</sub> +<br>+ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 4.0 +<br>+ 0.01<br>+ 0.1 | 0.043                                       | 179         |

исследователями, колеблются в пределах от 2.4 до 10.2 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Величины выходов Bk(IV) в различных растворах, приведены в табл. 19.

Теоретическое значение G[–Bk(IV)] можно найти на основе механизма, включающего реакции Bk(IV) с H, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и образовавшегося Bk(III) с OH. Присутствие воздуха в растворе не оказывает влияния на величину G[–Bk(IV)], поскольку и атом H и радикал HO<sub>2</sub>, образующийся в реакции H с O<sub>2</sub>, восстанавливают один ион Bk(IV). С учетом совокупности всех реакций G[–Bk(IV)] должен быть равен 2.3 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Экспериментальные величины в большинстве случаев заметно выше. Очевидно, завышенные значения выходов обусловлены присутствием органических примесей в использованных растворах. Радикал OH взаимодействует с примесью RH<sub>2</sub>. Образовавшийся радикал ·RH способен восстанавливать Bk(IV).

По-видимому, наиболее достоверные данные получены в работе<sup>177</sup>. В ней учтен опыт предыдущих исследователей, и особое внимание уделено очистке исходного препарата <sup>249</sup>Bk. Было показано, что убыль Bk(IV) в хлорно- или азотнокислых растворах происходит по закону скорости нулевого порядка, т.е. восстановление Bk(IV) является результатом взаимодействия только с продуктами радиолиза воды. В 2–5 моль · л<sup>-1</sup> растворах HClO<sub>4</sub> частицами-восстановителями служат e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> и продукты разложения ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, возникающие при прямом действии ионизирующего излучения. Это приводит к некоторому увеличению выхода по сравнению с 1 моль · л<sup>-1</sup> раствором HClO<sub>4</sub>. В азотнокислых растворах (как и в случае Am(VI) в растворах подобного состава) восстановителями являются H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HNO<sub>2</sub>; образовавшийся при этом Bk(III) частично обратно окисляется радикалами NO<sub>3</sub>.

Сравнительно высокие выходы восстановления Bk(IV) в сернокислых растворах, очевидно, вызваны органическими примесями. Уменьшение G[–Bk(IV)] с ростом концентрации может быть связано с взаимодействием HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> с радикалами OH и подавлением тем самым реакции этих радикалов с RH<sub>2</sub>. Радикалы HSO<sub>4</sub> (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) способны окислять Bk(III), но с органическими веществами они взаимодействуют значительно медленнее, чем радикалы OH. Кроме того, в концентрированных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ионы HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> частично акцептируют радикалы OH из шпор, что приводит к увеличению G<sub>OH</sub> и уменьшению G<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>.

Исследован<sup>180</sup>  $\beta$ -радиолиз растворов Bk(IV) в смесях хлорной и азотной кислот, а также хлорной кислоты и нитрата лития. С ростом содержания нитрат-ионов в растворах G[–Bk(IV)] увеличивается, подобно тому, как это имеет место в азотнокислых растворах в отсутствие HClO<sub>4</sub>.

Сообщено,<sup>1</sup> что в двухфазной системе 0.05 моль · л<sup>-1</sup> раствор ДЭГФК в декане–6 моль · л<sup>-1</sup> раствор HNO<sub>3</sub> в воде, содержащей 1.04 · 10<sup>-6</sup> моль · л<sup>-1</sup> Bk(IV) и 3.6 · 10<sup>-3</sup> моль · л<sup>-1</sup> Ce(III), под действием  $\alpha$ -частиц <sup>244</sup>Cm образуется Bk(IV), который переходит в органическую фазу. Максимальная глубина окисления, составляющая ~30%, достигается при дозе ~360 кГр (мощность дозы ~1.6 Гр · с<sup>-1</sup>). Среднее значение G[Bk(IV)] равно ~0.01 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>.

В 6 моль · л<sup>-1</sup> растворе азотной кислоты e<sub>aq</sub><sup>-</sup> и H превращаются в NO<sub>2</sub>, а затем в HNO<sub>2</sub>, которая реагирует с пероксидом водорода. Радикалы OH взаимодействуют с NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и HNO<sub>3</sub>, образуя радикалы NO<sub>3</sub>. Последние окисляют Ce(III). Образовавшийся Ce(IV) вступает в реакции с HNO<sub>2</sub> и Bk(III). Далее имеют место конкуренция процессов восстановления Bk(IV) и переход Bk(IV) в органическую фазу. В результате сдвига потенциала пары Bk(IV)/Bk(III) в сторону уменьшения реакция Bk(IV) с HNO<sub>2</sub> в органической фазе не происходит.

Изучена<sup>181</sup> устойчивость Bk(IV) в хлорнокислом растворе при действии  $\alpha$ -частиц <sup>244</sup>Cm. Значения G[–Bk(IV)] при [HClO<sub>4</sub>] = 1–5 моль · л<sup>-1</sup>, как было рассчитано нами, колеблются в пределах от 4.2 до 5.1 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. При более высоких концентрациях кислоты выходы возрастают. Теоретический выход в 1–5 моль · л<sup>-1</sup> растворах HClO<sub>4</sub> при  $\alpha$ -радиолизе, как уже отмечалось, составляет 3.0 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Более высокие экспериментальные значения обусловлены, вероятнее всего, примесями, вносимыми в раствор с кюрием.

Работа<sup>182</sup> посвящена изучению поведению Bk(IV) в азотнокислых растворах под воздействием  $\beta$ - и  $\alpha$ -излучений (источником последнего был <sup>244</sup>Cm). Найдено, что восстановление Bk(IV) подчиняется закону скорости нулевого порядка. В зависимости от концентраций HNO<sub>3</sub> и Bk(IV), а также мощности дозы значения G[–Bk(IV)] колеблются от 8.5 до 13.3 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Теоретическое значение выхода должно быть 4.5–5.5 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Более высокие величины обусловлены наличием примесей.

### 3. Растворы калифорния

Методом импульсного радиолиза обнаружено образование Cf(II) при взаимодействии e<sub>aq</sub><sup>-</sup> с Cf(III) в дезаэрированном растворе калифорния(III), содержащего *трет*-бутиловый спирт (pH 5.1–5.3).<sup>33</sup> Измеренная при этом константа скорости приведена в табл. 3. Найдено, что Cf(II) имеет полосу поглощения с максимумом при 270 нм (молярный коэффициент экстинкции при этой длине волны равен 50 м<sup>2</sup> · моль<sup>-1</sup>). Исчезновение Cf(II) происходит по закону скорости первого порядка с константой 7 · 10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>. В растворах, насыщенных N<sub>2</sub>O, образование Cf(IV) обнаружено не было.

Восстановление <sup>249</sup>Cf(IV), связанного в комплекс с P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub><sup>10-</sup>, в присутствии ионов S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> под действием собственного  $\alpha$ -излучения исследовалось в двух работах (см.<sup>1</sup>). На начальном участке (до восстановления ~50% Cf(IV)) скорость процесса не зависит от концентрации Cf(IV), т.е. имеет нулевой порядок, затем скорость снижается и становится зависимой от [Cf(IV)]. Расчет G[–Cf(IV)] по результатам этих работ дает величину 32.8 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup>. Очевидно, столь большой выход обусловлен примесями.

Обнаружено,<sup>175</sup> что Cf(IV), связанный в комплекс с P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub><sup>10-</sup>, при  $\alpha$ -радиолизе восстанавливается, причем выход восстановления составляет 7.5–31 ион · (100 эВ)<sup>-1</sup> в диапазоне pH 2.5–6.1 и концентрации фосфорвольфрамата 0–6.1 · 10<sup>-3</sup> моль · л<sup>-1</sup>. По-видимому, высокие значения вызваны примесями.

## IX. Заключение

Проведенное рассмотрение показывает, что в радиационной химии водных растворов актинидов достигнуты заметные успехи. Детально исследованы радиолитические превращения ионов урана, нептуния, плутония, америция в водных растворах под действием  $\gamma$ - и  $\alpha$ -излучений в различных условиях, и во многих случаях выявлен механизм этих превращений. Получены интересные данные о воздействии ионизирующего излучения на водные растворы берклия. Имеются первые результаты о радиоллизе растворов калифорния. Методом импульсного радиоллиза измерены константы скорости многих реакций ионов актинидов с первичными продуктами радиационно-химического разложения воды и неорганическими свободными радикалами ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  и т.п.). Идентифицированы и исследованы короткоживущие интермедиаты ряда окислительно-восстановительных реакций ионов актинидов в облученных водных растворах. Разработан радиационно-химический метод синтеза семивалентных нептуния, плутония и америция.

Вместе с тем в рассматриваемой области радиационной химии имеются проблемы, которые ждут своего решения. Назовем некоторые из них. Сразу отметим, что этот перечень неполон, но он показывает возможные направления дальнейших исследований в этой практически важной области.

Во-первых, продолжает оставаться недостаточно исследованным радиоллиз азотнокислых водных растворов актинидов, что в первую очередь связано с отсутствием некоторых сведений о радиолитических превращениях самой азотной кислоты. Иллюстрацией сказанного может служить хотя бы то обстоятельство, что литературные данные о молярном коэффициенте экстинкции радикала  $\text{NO}_3$ , который является одним из главных промежуточных продуктов радиоллиза этой кислоты, различаются в 4–5 раз (см., например, <sup>78, 183</sup>).

Во-вторых, ионы актинидов претерпевают радиолитические превращения под действием собственного  $\alpha$ -излучения. Однако в литературе нет данных о выходах гидратированного электрона при  $\alpha$ -радиоллизе, что в ряде случаев затрудняет интерпретацию полученных результатов.

В-третьих, недостаточно изучена реакционная способность ионов актинидов относительно органических свободных радикалов. Соответствующая информация является особенно важной для описания и предсказания радиолитического поведения этих ионов, например, в экстракционных системах, используемых при переработке облученного ядерного топлива.

В-четвертых, необходимы дополнительные исследования радиолитических превращений ионов актинидов в двухфазных системах. Это представляет интерес для технологии разделения и выделения радионуклидов из промышленных растворов.

В-пятых, только началось изучение радиоллиза щелочных водных растворов актинидов. Соответствующие работы представляют практический интерес в связи с проблемой целенаправленного обращения с высокорadioактивными щелочными отходами, хранящимися в ряде атомных центров. В связи с этим следует особо подчеркнуть целесообразность исследования влияния ионизирующего излучения на растворимость гидроксидов плутония в растворах щелочей.

Наконец, продолжает оставаться острой проблема влияния органических примесей на радиоллиз водных растворов актинидов. В первую очередь это касается употребления юрия в качестве внутреннего источника  $\alpha$ -излучения. В обзоре неоднократно упоминалось о завышенных радиационно-химических выходах при наличии таких примесей в исследуемых системах. Поэтому злободневной является разработка специальных методов очистки используемых препаратов  $\alpha$ -эмиттеров перед их внесением в растворы и применение техники внешнего  $\alpha$ -облучения (например, по-

добно тому, как это делалось в 50–60-е годы в случае радиоллиза водных растворов под действием  $\alpha$ -частиц  $^{210}\text{Po}$ ).

## Литература

1. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, В.И.Спицын. *Радиоллиз водных растворов лантанидов и актинидов*. Наука, Москва, 1983
2. А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи, И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов. *Импульсный радиоллиз и его применения*. Атомиздат, Москва, 1980
3. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы*. Наука, Москва, 1985
4. М.В.Владимирова. *Радиационная химия актиноидов*. Энергоатомиздат, Москва, 1983
5. А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи. *Реакционная способность первичных продуктов радиоллиза воды. Справочник*. Энергоиздат, Москва, 1982
6. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей*. Наука, Москва, 1986
7. M.V.Vladimirova. *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 280 (1968)
8. W.G.Burns, H.E.Sims. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, **77**, 2803 (1981)
9. А.К.Пикаев. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 241 (1983)
10. S.Gordon, J.C.Sullivan, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1357 (1986)
11. А.К.Пикаев, А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Isotopenpraxis*, **26**, 465 (1990)
12. А.К.Пикаев, А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 531 (1991)
13. А.К.Пикаев, А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Химия высоких энергий*, **28**, 302 (1994)
14. A.M.Koules-Pujo, D.Martin-Rovet, G.Folcher. *Nouv. J. Chim.*, **6**, 571 (1981)
15. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиоохимия*, **32**, 121 (1990)
16. J.H.Baxendale, E.M.Fielden, J.P.Keene. *Proc. R. Soc., London, A Math. Phys. Sci.*, **286**, 320 (1965)
17. J.C.Sullivan, S.Gordon, D.Cohen, W.Mulac, K.H.Schmidt. *J. Phys. Chem.*, **80**, 1684 (1976)
18. R.K.Broszkiewicz, B.Vojnovic, B.D.Michael. *Radiat. Phys. Chem.*, **37**, 443 (1991)
19. R.K.Broszkiewicz, B.Vojnovic, B.D.Michael. *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, 137 (1992)
20. K.Nash, W.Mulac, M.Noon, S.Fried, J.C.Sullivan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 897 (1981)
21. W.A.Mulac, S.Gordon, K.H.Schmidt, D.Wester, J.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **23**, 1639 (1984)
22. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Докл. АН СССР*, **260**, 1407 (1981)
23. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1947 (1980)
24. А.К.Пикаев, М.П.Мефодьева, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. *Химия высоких энергий*, **7**, 505 (1973)
25. А.К.Пикаев, М.П.Мефодьева, Ф.А.Закхарова, В.П.Шилов, Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, В.И.Спицын. *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.*, **95** (1978)
26. K.H.Schmidt, S.Gordon, M.Thompson, J.C.Sullivan, W.A.Mulac. *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 321 (1983)
27. А.К.Пикаев, М.П.Мефодьева, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2847 (1974)
28. K.H.Schmidt, S.Gordon, R.C.Thompson, J.C.Sullivan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 611 (1980)
29. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 28 (1990)
30. S.Gordon, W.A.Mulac, K.H.Schmidt, R.K.Sjoblom, J.C.Sullivan. *Inorg. Chem.*, **17**, 294 (1978)
31. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2840 (1976)
32. J.C.Sullivan, K.H.Schmidt, L.R.Morss, C.G.Pippin, C.Williams. *Inorg. Chem.*, **27**, 587 (1988)
33. J.C.Sullivan, L.R.Morss, K.H.Schmidt, W.A.Mulac, S.Gordon. *Inorg. Chem.*, **22**, 2338 (1983)

34. *The Chemistry of the Actinide Elements. Vol.2.* (Eds J.J.Katz, G.T.Seaborg, L.R.Morss). Chapman and Hall, London, 1986. P.1143
35. Г.А.Симакин, Ю.Ф.Волков, Г.И.Висящева, И.И.Капшуков, П.Ф.Бакланова, Г.Н.Яковлев. *Радиохимия*, **16**, 859 (1974)
36. А.М.Федосеев, В.Ф.Перетрухин, Н.Н.Крот. *Докл. АН СССР*, **244**, 1187 (1979)
37. 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
38. Г.А.Симакин. *Радиохимия*, **19**, 518 (1977)
39. В.Я.Френкель, И.А.Лебедев, П.Л.Хижняк, Б.Ф.Мясоедов. *Радиохимия*, **27**, 405 (1985)
40. Э.Харт, М.Анбар. *Гидратированный электрон*. Атомиздат, Москва, 1973
41. В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **16**, 468 (1982)
42. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **32**, 123 (1990)
43. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **25**, 472 (1991)
44. В.П.Шилов, А.В.Гоголев, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 114 (1994)
45. D.Golub, H.Cohen, D.Meyerstein. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 641 (1985)
46. В.П.Шилов, А.К.Пикаев, А.М.Федосеев. *Химия высоких энергий*, **16**, 89 (1982)
47. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **30**, 761 (1988)
48. В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 940 (1982)
49. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 456 (1986)
50. В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **27**, 127 (1985)
51. Ch.Lierse, K.H.Schmidt, J.C.Sullivan. *Radiochim. Acta*, **44/45**, 71 (1988)
52. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **232**, 387 (1977)
53. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 20 (1989)
54. А.К.Пикаев, В.П.Шилов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2136 (1978)
55. В.М.Бердников. *Журн. физ. химии*, **47**, 2753 (1973)
56. В.С.Колтунов. *Кинетика реакций актиноидов*. Атомиздат, Москва, 1974
57. Р.К.Bhattacharyya, R.D.Saini. *Radiat. Phys. Chem.*, **13**, 57 (1979)
58. Р.К.Bhattacharyya, R.D.Saini, P.B.Ruikar. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 1219 (1982)
59. A.J.Elliot, S.Radamski, J.Pika. *Can. J. Chem.*, **64**, 314 (1986)
60. В.С.Колтунов, И.А.Куликов, В.И.Марченко, А.С.Милованова. *Радиохимия*, **22**, 833 (1980)
61. Н.Н.Крот, Л.Г.Шуйская. *Радиохимия*, **13**, 79 (1971)
62. A.S.Ghosh Mazumdar, S.Vaidyanathan. *Radiochim. Acta*, **19**, 165 (1973)
63. A.V.Gogolev, V.P.Shilov, A.K.Pikaev. *Mendeleev Commun.*, 127 (1996)
64. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **30**, 255 (1996)
65. И.Г.Тананаев, В.И.Дзюбенко. *Радиохимия*, **30**, 842 (1988)
66. K.Nash, M.E.Noon, S.Fried, J.C.Sullivan. *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **16**, 33 (1980)
67. T.W.Newton, F.B.Baker. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1417 (1956)
68. A.Ekstrom, A.McLaren. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1009 (1972)
69. A.S.Ghosh Mazumdar, P.R.Natarajan, S.Vaidyanathan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3363 (1970)
70. В.С.Колтунов, И.А.Куликов, Н.В.Керманова, Л.К.Никишова. *Радиохимия*, **23**, 462 (1981)
71. S.M.Woods, A.Cain, J.C.Sullivan. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2605 (1974)
72. P.Wardman. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1637 (1989)
73. D.M.Stanbury. *Adv. Inorg. Chem.*, **33**, 69 (1989)
74. R.E.Huie, C.L.Clifton, P.Neta. *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 477 (1991)
75. A.V.Gogolev, V.P.Shilov, A.M.Fedoseev, A.K.Pikaev. *Mendeleev Commun.*, 155 (1993)
76. A.V.Gogolev, I.E.Makarov, A.K.Pikaev. In *Proceedings of the VI-th Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. (Ed P.Hedvig). Akademia Kiado, Budapest, 1987. P.161
77. А.В.Гоголев, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **21**, 478 (1987)
78. Y.Katsumura, P.Y.Jiang, R.Nagaishi, T.Oishi, K.Ishigure, Y.Yoshida. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4435 (1991)
79. Ch.Lierse, J.C.Sullivan, K.H.Schmidt. *Inorg. Chem.*, **26**, 1408 (1987)
80. H.D.Burrows, J.D.Pedrosa de Jesus. *J. Photochem.*, **5**, 269 (1976)
81. А.В.Гоголев, А.М.Федосеев. В кн. *Тез. докл. I Московской конференции по радиохимии*. ИФХАН, Москва, 1986. С.23
82. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1248 (1987)
83. R.D.Saini, P.K.Bhattacharyya. *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 189 (1986)
84. D.Meisel, G.Czapski, A.Samuni. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4148 (1973)
85. D.Meisel, Y.A.Ilan, G.Czapski. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2330 (1974)
86. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Радиохимия*, **31**, 124 (1989)
87. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, В.И.Николаевский, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. *Радиохимия*, **19**, 720 (1977)
88. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **30**, 388 (1996)
89. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 94 (1994)
90. C.C.Pippin, G.R.Choppin, D.Meisel, J.C.Sullivan. *J. Less-Common Met.*, **149**, 193 (1989)
91. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 402 (1994)
92. J.Teply, I.Janovsky, R.Mehnert, O.Brede. *Radiat. Phys. Chem.*, **12**, 169 (1980)
93. M.L.Hyder. *Radiat. Eff.*, **1**, 191 (1969)
94. S.N.Guha, P.N.Moorthy, K.N.Rao. *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 425 (1987)
95. G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513 (1988)
96. R.Sankar, P.K.Bhattacharyya. In *International Symposium on Radiochemistry and Radiation Chemistry. Plutonium 50 Years. Preprints*. Bombay, BARC, 1991. P. RC 25/1-RC 25/2
97. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **37**, 458 (1995)
98. L.Salomon, E.Loper-Menehere. *Report ETR-182*. European Company for Chemical Processing of Irradiated Fuel, Mol (Belgium), 1966
99. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **35**(6), 112 (1993)
100. R.D.Saini, P.K.Bhattacharyya. *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 375 (1987)
101. Н.Н.Андрейчук, А.А.Фролов, В.Я.Васильев. *Радиохимия*, **29**, 417 (1987)
102. В.П.Шилов, Ю.К.Гусев, А.К.Пикаев, Е.С.Степанова, Н.Н.Крот. *Радиохимия*, **21**, 611 (1979)
103. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.М.Федосеев, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **28**, 558 (1994)
104. M.Kozik, L.C.W.Baker. *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 7604 (1990)
105. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **24**, 473 (1982)
106. И.А.Куликов, А.С.Милованова, М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **23**, 584 (1981)
107. К.В.Ротманов, Н.Н.Андрейчук, В.Я.Васильев. *Радиохимия*, **37**, 38 (1995)
108. А.А.Фролов, Н.Н.Андрейчук, К.В.Ротманов, Л.М.Фролова, В.Я.Васильев. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **143**, 433 (1990)
109. Л.М.Фролова, А.А.Фролов, В.Я.Васильев. *Радиохимия*, **26**, 108 (1984)
110. В.Я.Васильев, Н.Н.Андрейчук, Л.М.Фролова, А.А.Фролов, К.В.Ротманов. *Радиохимия*, **27**, 327 (1985)
111. М.В.Владимирова. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **143**, 445 (1990)
112. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **36**, 63 (1994)
113. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **37**, 44 (1995)
114. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **37**, 446 (1995)
115. М.В.Владимирова. *Радиохимия*, **37**, 453 (1995)
116. М.В.Владимирова, Д.А.Федосеев, Л.А.Артемюва. *Радиохимия*, **38**, 80 (1996)
117. H.B.Silber, H.Nitsche, R.Gatti, H.Gehmecher, G.Feige, J.Bucher, N.Edelstein. *Radiochim. Acta*, **66/67**, 15 (1994)
118. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1199 (1969)

119. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, В.И.Спицын. Докл. АН СССР, **190**, 387 (1970)
120. А.К. Pikaev, A.V. Gogolev, S.V. Kryutchkov, V.P. Shilov, V.N. Chulkov, L.I. Belyaeva, L.N. Astafurova. Report WHC-EP-0901. Westinghouse Hanford Company, Richland, WA, USA. 1996
121. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. Химия высоких энергий (1997) (в печати)
122. A.V. Gogolev, V.P. Shilov, A.K. Pikaev. *Mendeleev Commun.*, **8** (1997)
123. M. Pages. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, **59**, 63 (1962)
124. M.S. Nagar, P.R. Natarajan. *Radiat. Phys. Chem.*, **30**, 169 (1987)
125. М.В.Владимиrowa, А.А.Рябова, О.А.Сосновский. Радиохимия, **22**, 679 (1980)
126. М.В.Владимиrowa, И.А.Куликов, О.А.Сосновский, А.А.Рябова. Атомн. энергия, **51**, 55 (1981)
127. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **27**, 311 (1985)
128. Z.R. Turel, P.R. Natarajan. *Lanthanide and Actinide Res.*, **3**, 87 (1989-1990)
129. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **23**, 412 (1981)
130. Г.П.Тхоржницкий, Г.А.Терехов, Г.Ф.Егоров, В.И.Медведовский, В.Б.Шевченко, Э.В.Рэнард. Радиохимия, **17**, 724 (1975)
131. Г.П.Тхоржницкий, Г.Ф.Егоров. Радиохимия, **27**, 194 (1985)
132. М.В.Владимиrowa, О.А.Сосновский. Радиохимия, **22**, 662 (1980)
133. М.В.Владимиrowa, И.А.Куликов, О.А.Сосновский, Л.К.Никишова. Радиохимия, **24**, 332 (1982)
134. В.Ф.Косицын, А.Е.Коняев. Радиохимия, **31**, 9 (1989)
135. K. Büppelman, J.I. Kim, Ch. Lierse. *Radiochim. Acta*, **44/45**, 65 (1988)
136. K. Büppelman, S. Magirius, Ch. Lierse, J.I. Kim. *J. Less-Common Met.*, **122**, 329 (1986)
137. J.I. Kim, Ch. Lierse, K. Büppelman, S. Magirius. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **84**, 603 (1986)
138. I. Pashalidis, J.I. Kim, Ch. Lierse, J.C. Sullivan. *Radiochim. Acta*, **60**, 99 (1993)
139. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **22**, 686 (1980)
140. Н.Н.Андрейчук, К.В.Ротманов, А.А.Фролов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **26**, 94 (1984)
141. Н.Н.Андрейчук, В.Я.Васильев, Н.Б.Высокоостровская, В.М.Калашников, В.И.Карасев, Е.А.Карелин, В.Б.Мишинеv, В.М.Николаев, С.В.Осипов. Радиохимия, **18**, 89 (1976)
142. Н.Н.Андрейчук, К.В.Ротманов, А.А.Фролов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **29**, 412 (1987)
143. N.N. Andreychuk, A.A. Frolov, K.V. Rotmanov, V.Ya. Vasiliev. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **143**, 427 (1990)
144. М.В.Владимиrowa, Е.А.Голубь. Радиохимия, **30**, 547 (1988)
145. М.В.Владимиrowa, Е.А.Голубь. Радиохимия, **34** (4), 91 (1992)
146. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **34** (6), 89 (1992)
147. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **34** (6), 102 (1992)
148. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **34** (6), 116 (1992)
149. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **35** (1), 130 (1993)
150. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **35** (1), 145 (1993)
151. М.В.Владимиrowa. Радиохимия, **35** (5), 126 (1993)
152. К.В.Ротманов, Н.Н.Андрейчук, В.Я.Васильев. Радиохимия, **35** (4), 135 (1993)
153. D.D. Walker, N.E. Bibler. *Report WSRC-RP-1991-1171* (1991)
154. D.T. Reed. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **294**, 431 (1993)
155. Y. Kuno, T. Hina, J. Masui. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 919 (1993)
156. А.В.Гоголев, В.П.Шилов, А.К.Пикаев. Химия высоких энергий, **31**, 179 (1997)
157. Ф.А.Захарова, А.К.Пикаев, М.М.Орлова, А.Д.Гельман, В.И.Спицын. Докл. АН СССР, **201**, 636 (1971)
158. P.K. Bhattacharyya, R.D. Saini. *Radiat. Eff. Lett.*, **57**, 165 (1981)
159. R.D. Saini, P.K. Bhattacharyya. *Radiat. Phys. Chem.*, **23**, 509 (1984)
160. C.N. Delegard. *Radiochim. Acta*, **41**, 11 (1987)
161. В.П.Шилов, А.Ю.Гарнов, Л.Н.Астафурова, Н.Н.Крот. Радиохимия, **38**, 231 (1996)
162. S. Magirius, W.T. Carnell, J.I. Kim. *Radiochim. Acta*, **38**, 29 (1985)
163. А.А.Фролов, В.М.Чистяков, А.С.Корнилов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **27**, 59 (1985)
164. Е.А.Ерин, В.В.Копытов, В.Я.Васильев, А.Г.Рыков. Радиохимия, **23**, 727 (1981)
165. А.К.Пикаев, В.П.Шилов, Н.Н.Крот, В.И.Спицын. Изв. АН СССР. Сер. хим., 951 (1976)
166. J.C. Sullivan, S. Gordon, W.A. Mulac, K.H. Schmidt, D. Cohen, R. Sjoblom. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 599 (1976)
167. P.-Y. Jiang, Y. Katsumura, M. Domae, K. Ishikawa, R. Nagaishi, K. Ishigure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3319 (1992)
168. Н.Н.Крот, В.П.Шилов, В.Б.Николаевский, А.К.Пикаев, А.Д.Гельман, В.И.Спицын. Докл. АН СССР, **217**, 589 (1974)
169. А.В.Ананьев, В.П.Шилов. Радиохимия, **34** (4), 21 (1992)
170. А.С.Корнилов, А.А.Фролов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **27**, 54 (1985)
171. А.С.Корнилов, А.А.Фролов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **28**, 656 (1986)
172. А.А.Фролов, Л.М.Фролова, В.Я.Васильев. Радиохимия, **29**, 79 (1987)
173. А.А.Фролов, В.М.Чистяков, А.С.Корнилов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **26**, 745 (1984)
174. Е.А.Ерин, В.В.Копытов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **28**, 185 (1986)
175. В.М.Чистяков, А.А.Баранов, П.Н.Карбовничий, Е.А.Ерин, Г.А.Тимофеев. Радиохимия, **32** (4), 36 (1990)
176. В.Н.Косяков, Ю.Г.Давыдов. Радиохимия, **25**, 207 (1983)
177. Е.А.Ерин, В.М.Витютнев, В.В.Копытов, В.Я.Васильев. Радиохимия, **24**, 179 (1982)
178. В.И.Чеповой, И.А.Лебедев, Ю.М.Куляко, Б.Ф.Мясоедов. Радиохимия, **22**, 658 (1980)
179. М.Н.Литвина, Д.А.Маликов, М.С.Милукова, Б.Ф.Мясоедов. Радиохимия, **22**, 653 (1980)
180. А.А.Фролов, В.В.Копытов, Л.М.Фролова, В.Я.Васильев. Радиохимия, **30**, 557 (1988)
181. Л.М.Фролова, В.М.Витютнев, В.Я.Васильев. Радиохимия, **28**, 27 (1988)
182. Л.М.Фролова, В.М.Витютнев, В.Я.Васильев. Радиохимия, **25**, 212 (1982)
183. А.К.Пикаев, Г.К.Сибирская, Е.М.Ширшов, П.Я.Глазунов, В.И. Спицын. Докл. АН СССР, **215**, 645 (1974)

## RADIATION CHEMISTRY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ACTINIDES

A.K. Pikaev, V.P. Shilov, A.V. Gogolev

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences*

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

The data on radiolytic conversions of ions of uranium, neptunium, plutonium, americium, curium and transcurium elements in aqueous solutions are generalised. The results of the study on kinetics of fast reactions of these ions with primary products of water radiolysis (hydrated electron  $e_{aq}^-$ , H, OH, and O $^-$  radicals and H $_2$ O $_2$ ), many inorganic (Cl $_2^-$ , NO $_3^-$ , SO $_4^-$ , CO $_3^-$ , O $_3^-$  etc.) and organic free radicals are analysed. The mechanism of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -radiolysis of solutions of actinide ions is discussed.

Bibliography — 183 references.

*Received 6th September 1996*