

УДК 661.491 + 546.65 + 546.791 + 546.798

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА В ХИМИИ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**, Б. Ф. Мясоєдов***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, строение 4.

*e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru,

**e-mail: A. Fedoseev@gmail.com,

***e-mail: Bfmyas@mail.ru

Получена 22.01.2024; после доработки 01.04.2024; принята к публикации 08.04.2024

Рассмотрены свойства H_2O_2 и его реакции с ионами лантанидов и актинидов. Приведены значения потенциалов пар с участием H_2O_2 в кислых и щелочных растворах. В зависимости от окислительно-го потенциала иона *f*-элемента и pH H_2O_2 проявляет окислительные или восстановительные свойства. Проанализированы кинетика и механизмы реакций H_2O_2 с II–IV валентными лантанидами и с III–VI (и VII)–валентными актинидами в кислых, карбонатных и щелочных средах. III–VI-валентные ионы образуют пероксидные комплексы. Пероксо-группа занимает либо одно координационное место – (OON), либо два – (OO). U(VI) Np(IV) связывают до 3 пероксо-групп. Реакции окисления или восстановления протекают внутримолекулярно. В случае Yb^{2+} , Sm^{2+} , U^{3+} , Ce^{4+} (в растворе кислоты), Pr(IV) и Am(IV) (в слабокислой среде) бимолекулярные константы скорости составляют 10^5 – $n \times 10^6$ л/(моль·с), что превышает скорость лигандного обмена в координационной сфере иона *f*-элемента. Поэтому перенос заряда происходит внешнесферно. Координационные сферы оксалата Ce(IV), Tb(IV) с $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, Np(VI) с NO_3^- замедляют перенос заряда между H_2O_2 и ионом *f*-элемента. Следует отметить, что H_2O_2 , возникающий при радиолитическом разложении водных растворов, находится в возбужденном состоянии и более активен, чем H_2O_2 , внесенный извне. Представляют определенный интерес реакции H_2O_2 с ионами *f*-элементов в сильно комплексообразующих или неводных (органических) средах, а также структурные исследования твердых соединений пероксидов *f*-элементов

Ключевые слова: пероксид водорода, водные растворы, лантаниды, актиниды, окислительно-восстановительные реакции, кинетика, механизмы реакций.

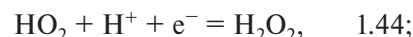
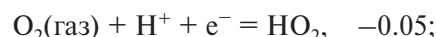
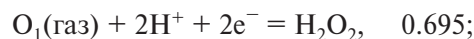
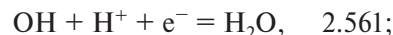
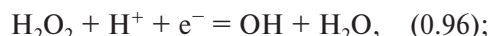
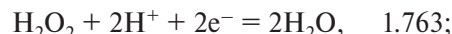
DOI: 10.31857/S0033831124030017

Пероксид водорода образуется при α , β и γ -радиолитическом разложении водных растворов, содержащих радионуклиды, под действием внешнего электронного, рентгеновского, γ - и ультразвукового облучения, при взаимодействии с водой сильных окислителей, например, озона, фтора, персульфат-ионов и т.д. Его присутствие нужно учитывать при переработке отработанного ядерного топлива, в аналитической практике и научно-исследовательской работе. Пероксид водорода используется как реагент для стабилизации ионов *f*-элементов в соответствующей степени окисления. В данном обзоре рассмотрено взаимодействие H_2O_2 с ионами *f*-элементов в разных средах. В зависимости от pH пероксид водорода может существовать в виде H_2O_2 или HO_2^- . При восстановлении H_2O_2 до H_2O возникает радикал OH/O^- , при окислении до O_2 образуется радикал HO_2/O_2^- . Константы равновесия

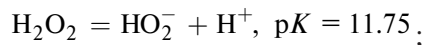
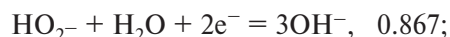


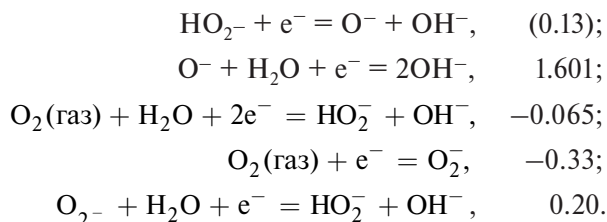
Стандартный окислительный потенциал реакций и полуреакций с участием пероксида водорода [1]:

– в кислой среде (pH 0) E , В



– в щелочной среде (pH 13.996):

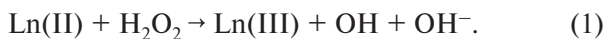




Пероксид водорода по отношению к ионам лантанидов и актинидов проявляет и окислительные и восстановительные свойства, что зависит от величины pH раствора и окислительно-восстановительного потенциала пары лантанида или актинида в этом растворе.

ЛАНТАНИДЫ

Окисление Eu(II), Sm(II), Yb(II). Методом импульсного радиолиза определена бимолекулярная константа скорости k для реакции (1) в растворах с pH 6 [2]



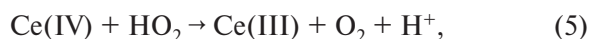
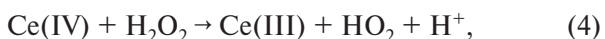
В случае Eu, Yb и Sm k составляет $<10^4$, 9.1×10^6 и 6.7×10^7 л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно. Радикал OH с высокой скоростью окисляет ионы Ln(II) [2].

Окисление Ce(III). При добавлении H₂O₂ к водному раствору соли Ce(III) образуется красно-оранжевый пероксид Ce(OH)₃OOH. Реакция весьма чувствительная и применяется для открытия церия. При избытке H₂O₂ образуются бледно окрашенные пероксидные производные вплоть до Ce(OOH)₄ [3]. Наиболее вероятно, идут реакции



H₂O₂ в карбонатном растворе образует комплексы с Ce(III) и Ce(IV) [4]. Это следует из того факта, что в спектре поглощения 0.1 ммоль/л Ce(IV) в растворе 1.5 ммоль/л K₂CO₃ имеется широкая полоса с максимумом при 310 нм. Максимум исчезает после добавления H₂O₂ до 8 ммоль/л. Похожий спектр поглощения наблюдается в карбонатном растворе 0.1 ммоль/л Ce(III) + 15 ммоль/л H₂O₂. С течением времени спектры обоих растворов меняются и через 3 дня становятся почти идентичными спектру карбонатного комплекса Ce(IV). В карбонатно-пероксидном комплексе Ce(III) возникает Ce(IV), который в свою очередь с избытком H₂O₂ образует пероксидный комплекс. Со временем пероксидная группа разлагается.

Восстановление Ce(IV) и Pr(IV). Методом импульсного радиолиза [2, 5] изучены реакции



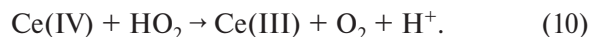
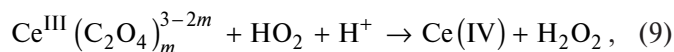
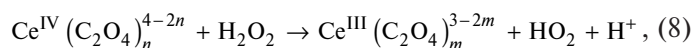
В растворе 0.15–0.4 моль/л HClO₄ $k_4 = 7.6 \times 10^5$ л/(моль·с) [5], в растворе 0.4 моль/л H₂SO₄ $k_5 = 2.7 \times 10^6$, $k_6 = 2.1 \times 10^5$ л/(моль·с) [2]. Восстановление Pr(IV) протекает по уравнению, аналогичному уравнению (4), в растворе с pH 4 $k = 8 \times 10^7$ л/(моль·с) [2].

При озонировании Ce(III) в растворе азотной кислоты сначала накапливается Ce(IV), но с течением времени Ce(IV) убывает [6]. Такой характер процесса объясняется тем, что параллельно с окислением Ce(III) происходит взаимодействие возникающего при озонировании радикала OH с HNO₃, образование пероксиазотистой кислоты и гидролиз последней до H₂O₂ и HNO₃ [7].

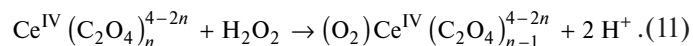
Взаимодействие Ce(IV) с H₂O₂ в растворах оксалата аммония (pH 3.0–5.5) изучено в работе [8]. В разбавленных растворах Ce(IV) и температуре ниже 50°C скорость реакции Ce(IV) с H₂O₂ передается уравнением

$$-d[\text{Ce(IV)}]/dt = 2k[\text{Ce(IV)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ce(IV)}]_0. \quad (7)$$

Такой вид уравнения (7) объясняется протеканием реакций



Константа скорости k_8 значительно меньше константы скорости k_4 в растворе HClO₄. Связано это с тем, что формальный потенциал пары Ce(IV)/(III) в растворе оксалата снижен по сравнению с потенциалом в хлорной кислоте. Уменьшение концентрации оксалата ускоряет реакцию, так как снижается закомплексованность Ce(IV) и увеличивается окислительный потенциал Ce(IV). Рост pH при постоянном содержании оксалата увеличивает скорость. Зависимость lgk от pH близка к 2 в растворе с pH > 4.0. Это указывает на образование оксалатно-пероксидного комплекса



Так как зависимость скорости от [Ce(IV)] квадратичная, то и зависимость от pH квадратичная.

Для растворов, где возможно осаждение оксалата Ce(III), скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Ce(IV)}]/dt = 2k[\text{Ce(IV)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]/(S + [\text{Ce(IV)}]), \quad (12)$$

где S – растворимость оксалата Ce(III).

Восстановление Tb^{IV} K_n (P₂W₁₇O₆₁)₂ⁿ⁻¹⁶. Взаимодействие Tb(IV), стабилизированного гетерополианионами P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻ изучено в работе [9]. Скорость реакции





пропорциональна первой степени каждого реагента

$$-d[\text{Tb}(\text{IV})]/dt = 2k_{13}[\text{Tb}(\text{IV})][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (15)$$

Бимолекулярная константа скорости (при pH 2.25) $2k_{13} = 1.54 \times 10^2$ или $k_{13} = 77$ л/(моль·с). Формальный потенциал пары $\text{Tb}^{\text{IV}}\text{L}_2/\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}$ составляет 2 В [10], формальный потенциал пары $\text{Ce}(\text{IV})/(\text{III})$ в растворе хлорной кислоты близок к стандартному ($E^0 = 1.74$ В [1]). Но константы скорости различаются на 4 порядка. В случае Ce^{4+} перенос заряда происходит на небольшое расстояние, в случае $\text{Tb}(\text{IV})$ заряд перемещается через лиганд.

АКТИНИДЫ

Торий

Пероксид тория. В обзоре [11] отмечается, что при действии H_2O_2 на растворы сульфата тория образуется два вида осадков. Из концентрированных растворов H_2SO_4 выпадает $\text{Th}(\text{OO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, другое соединение образуется в слабых растворах с переменным содержанием сульфата и с 3.0–3.8 атомами пероксидного кислорода на атом тория. По данным спектроскопии КР, в первом соединении два атома тория связаны пероксидной группой и двумя мостиковыми сульфатными группами. Из нитратных растворов осаждается соединение с мостиковой молекулой пероксида между атомами тория и «свободной» нитрат-группой. Из раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, мочевины и 30%-ного пероксида водорода получен осадок $\text{Th}(\text{OH})_3\text{OON}$, который при 120°C разлагается на ThO_2 и воду.

Уран

Окисление U(III), U(IV) и U(V) в водных кислых растворах. Кинетика реакции (16) рассматривается в работе [12]



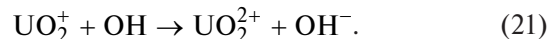
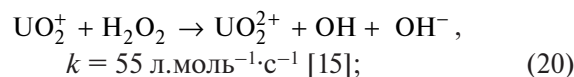
По оценке, бимолекулярная константа $k_{16} = 2 \times 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Авторы работы [12] считают, что образование промежуточного пероксидного комплекса за счет замещения воды в координационной сфере невозможно из-за низкой скорости лигандного обмена (3×10^6 л·моль⁻¹·с⁻¹).

Для реакции $\text{U}(\text{IV}) + \text{H}_2\text{O}_2$ в растворе 2 моль/л HClO_4 бимолекулярная константа скорости $k = 0.93$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [13], в растворе 0.4 моль/л H_2SO_4 $k = 0.41$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [14].

При окислении $\text{U}(\text{IV})$ пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом, появляется фенол [14], что свидетельствует о протекании реакций



В отсутствие бензола идут реакции

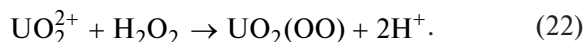


Вполне вероятно, что U^{4+} и UO_2^{2+} образуют с H_2O_2 пероксидные комплексы.

Реакция (17) ускоряется ионом $\text{Fe}(\text{II})$, но ингибируется ионом $\text{Cu}(\text{II})$ [16].

Комплексы $\text{UO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$. При добавлении пероксида водорода к раствору уранила в разбавленной кислоте выпадает осадок состава $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Попытка дегидратировать пероксид уранила приводит к одновременной потере воды и кислорода. Из данных другой работы следует, что при действии пероксида водорода на нитрат уранила получается соединение $(\text{UO}_2)_2\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [17].

Уранил-ион в слабых растворах образует с H_2O_2 комплекс состава 1 : 1 [18]



Скорость реакции была измерена в работе [19] (табл. 1).

При избытке H_2O_2 образуется комплекс $\text{UO}_2(\text{O}_2)_3^{4-}$, растворимый в щелочной среде и выдерживающий нагревание до 98–100°C в течение 3 ч. Но в присутствии 5 ммоль/л солей меди (II) комплекс разлагается до гидроксида уранила, который выпадает в осадок. С ним соосаждаются $\text{Np}(\text{VI}, \text{V})$ и $\text{Pu}(\text{IV} - \text{VI})$, что было использовано для извлечения Np и Pu из щелочных сред [20, 21].

Для соединения $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ установлена структура [22] – гексагональная бипирамида с «ильными» кислородами на вершинах и тремя пероксидными лигандами в экваториальной плоскости, связанными с ураном «боком» (side-on).

В обзоре [22] отмечается, что уран(VI) образует ряд пероксидных комплексов в растворе и в твердом виде. Одно из твердых соединений – редкий минерал штудийит $\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$. Он возникает в результате α -радиолиза UO_2 . В штудийите пероксидная группа

Таблица 1. Константа скорости реакции (22) при 25°C

$[\text{U}(\text{VI})],$ моль·л ⁻¹	$[\text{H}_2\text{O}_2],$ моль·л ⁻¹	pH	$k,$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-3}$	5.2	$(5.86 \pm 0.05) \times 10^3$ ^b
2.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}	5.2	$(1.31 \pm 0.16) \times 10^4$ ^c
1.0×10^{-4}	2×10^{-5} ^a	5.2	1.39×10^4 ^d

^a импульсный радиолиз, ^{b, c} остановленная струя, ^d импульсный радиолиз.

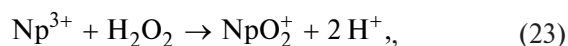
соединяет два иона урана(VI) и образует гексагональную бипирамиду вместе с двумя молекулами воды.

Из щелочных пероксидных растворов U(VI) в течение примерно 7 сут осаждаются наносферы пероксида U(VI). Их молекулярные единицы состоят из 24, 28 или 32 многогранников пероксида урана [23].

Нептуний

Окисление и комплексообразование нептуния

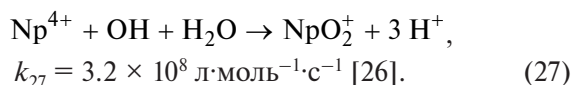
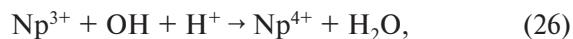
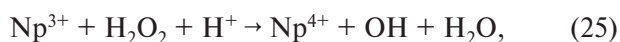
Окисление Np(III). В работе [24] отмечается, что добавление H_2O_2 к раствору Np(IV) приводит к возникновению пероксидного комплекса Np(IV), а к смеси Np(III) + Np(IV) в 1 и 0.1 моль/л HClO_4 — к накоплению Np(V) (от 14 до 78%). Авторы считают, что имеют место реакции



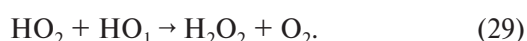
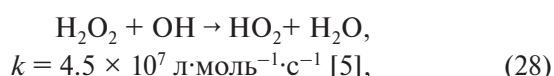
бимолекулярная константа скорости $k_{23} = 35\text{--}38 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 25°C , и



Однако в работе [25] предложен иной механизм реакции окисления Np(III):



Идут также реакции



Пероксид Np(IV). В 0.08–5 моль/л HNO_3 нептуний(IV) в присутствии 1.8–6.5 моль/л H_2O_2 образует пероксидный комплекс, выпадающий в осадок [27]. Минимум растворимости приходится на 1.5–2 моль/л HNO_3 . В диапазоне 3–5 моль/л кислоты растворимость (мг/л) определяется уравнением $S = 9.83[\text{H}^+]^4/[\text{H}_2\text{O}_2]^2$, концентрации H^+ и H_2O_2 в моль/л.

Из раствора с концентрацией HNO_3 1 моль/л выпадает модификация состава пероксогруппа: $\text{Np} = 2.9$, из раствора $[\text{HNO}_3] > 3$ моль/л получен пероксид, сходный с гексагональным пероксидом плутония, с отношением пероксогруппа: $\text{Np} = 3.3$ [28].

Окисление Np(IV). В работе [29] изучена кинетика окисления 4.3–8.6 ммоль/л Np(IV) 4–10-кратным количеством H_2O_2 в растворе 1–6 моль/л HClO_4 и 1–4 моль/л $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$. Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = k_{30}[\text{Np(IV)}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (30)$$

где $k_{30} = (1.67 \pm 0.28) \times 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ моль/л}$ и $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Увеличение ионной силы I до 2 моль/л ускоряет реакцию в 1.4 раза, дальнейший рост I до 5 моль/л замедляется в ~ 2 раза. Повышение концентрации HClO_4 до 2, 4 и 6 моль/л значительно тормозит процесс.

Расчет по данным табл. 2 работы [29] показывает, что в интервале 1–4 моль/л HClO_4 скорость зависит от $[\text{HClO}_4]^{-1.66}$, в интервале 4–6 моль/л зависимость более резкая. Пересчет экспериментальных данных, сопряженных с концентрацией HClO_4 , выраженной в моль/л, на активность ионов H^+ позволяет представить результаты в координатах $\lg(\text{H}^+) - \lg k$. Экспериментальные точки лежат на прямой, имеющей наклон -0.9 . Np(IV) образует пероксидный комплекс (I) состава 1 : 1 с отщеплением иона H^+



$$\beta_1 = [\text{Np}(\text{HO}_2)^{3+}][\text{H}^+]/([\text{Np}^{4+}][\text{H}_2\text{O}_2]). \quad (32)$$

В растворе 1 моль/л HClO_4 $\beta_1 = 22 \text{ л/моль}$. При концентрации Np(IV) и H_2O_2 на уровне $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ моль/л доля комплекса невелика.

Стехиометрия реакции изучена в растворе 1 моль/л HClO_4 , содержащем 4.7–8.8 ммоль/л Np(IV) и 22.8–45.8 ммоль/л H_2O_2 . На окисление 1 ммоль Np(IV) расходуется 0.8–1.1 ммоль H_2O_2 .

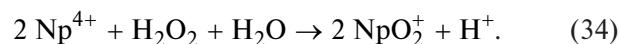
Механизм процесса включает реакции (31) и (33), а также (27)–(29)



Если учесть константы скорости реакций OH с Np(IV) и с H_2O_2 , а также средние концентрации реагентов между началом и концом реакции, приведенные в табл. 1 работы [29], то стехиометрия реакции должна приближаться к 1.

Наиболее вероятно, торможение вызвано тем, что в 1 моль/л HClO_4 активность иона H^+ $a = \gamma \nu = 0.87$, в 6 моль/л HClO_4 $a = 98$. Изменение a , или (H^+) , на два порядка повышает потенциал $\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+}$ на 0.5 В. Это приводит к уменьшению скорости реакции (33).

В растворах $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ ($I = 1.0 \text{ моль/л}$) в интервале $[\text{H}^+] = 0.02\text{--}0.985 \text{ моль/л}$ и $t = 10\text{--}40^\circ\text{C}$ 1.0–2.5 ммоль/л Np(IV) окисляется сравнимым количеством H_2O_2 [30]

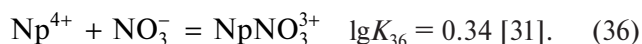


Скорость реакции подчиняется уравнению

$$-d[\text{Np(IV)}]/dt = k_{35}[\text{Np(IV)}][\text{H}_2\text{O}_2]^{0.7}[\text{H}^+]^{-0.1}, \quad (35)$$

где $k_{35} = (7.57 \pm 0.43) \times 10^{-2} \text{ л}^{0.6}\cdot\text{моль}^{-0.6}\cdot\text{с}^{-1}$ при 10°C и $I = 1.0$. Это значительно выше, чем в растворе HClO_4 . Энергия активации составляет 38 кДж/моль.

Следует отметить, что в растворе 1 моль/л HNO_3 или $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ нептуний(IV) существует в форме Np^{4+} и NpNO_3^{3+} . Для равновесия



Таким образом, в азотнокислом растворе нептуний(IV) находится в форме NpNO_3^{3+} (70%) и Np^{4+} (30%). Ионы NpNO_3^{3+} частично гидролизуются до $\text{NO}_3\text{NpOH}^{2+}$ и NpOH^{3+} . Эти ионы образуют пероксидные комплексы с H_2O_2 . Для простоты рассмотрим реакцию (37)



$$\beta_1 = [\text{NO}_3\text{Np}(\text{HO}_2)^{2+}][\text{H}^+]/([\text{NO}_3\text{Np}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]). \quad (38)$$

По оценке $\beta_1 = 115$ л/моль [30].

Окисление $\text{Np}(\text{IV})$ происходит в результате реакций (39) и (27)



Рассмотрим влияние $[\text{H}_2\text{O}_2]$ на константу скорости 1-го порядка k' для реакции окисления $\text{Np}(\text{IV})$ (10^{-4} моль/л) при $[\text{H}^+] = 0.02$ моль/л и 10°C [30].

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, ммоль/л	3.0	5.0	7.5	10.0
k' , мин $^{-1}$	0.107	0.170	0.210	0.248

Видно, что при росте $[\text{H}_2\text{O}_2]$ от 3.0 до 5.0 ммоль/л, т.е. в 1.67 раза, k' увеличивается в 1.59 раза. Наблюдается почти прямолинейная зависимость. Дальнейший рост $[\text{H}_2\text{O}_2]$ уменьшает эту зависимость, что связано с образованием второго пероксидного комплекса $\text{Np}(\text{IV})$ – пероксида (II), в котором $[\text{Np}] : [\text{O}_2] = 1 : 2$



$$\beta_2 = \left[\text{NO}_3\text{Np}(\text{HO}_2)_2^+ \right] [\text{H}^+]^2 / \left([\text{NO}_3\text{Np}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \right). \quad (41)$$

В этом комплексе реакция окисления $\text{Np}(\text{IV})$ происходит медленнее, чем в комплексе (I). Подобное явление, т.е. уменьшение скорости окислительно-восстановительной реакции с ростом числа лигандов, наблюдали в случае оксалатов $\text{Ce}(\text{IV})$ [32].

Кинетическое уравнение в азотнокислом растворе имеет вид

$$\begin{aligned} -d[\text{Np}(\text{IV})]/dt &= k_1[\text{I}] + k_2[\text{II}] = \\ &= k_1\beta_1[\text{Np}(\text{IV})][\text{H}_2\text{O}_2] + k_2\beta_2[\text{Np}(\text{IV})][\text{H}_2\text{O}_2]^2. \end{aligned} \quad (42)$$

В растворе 1 моль/л NaHCO_3 , содержащем по 1 ммоль/л $\text{Np}(\text{IV})$ и H_2O_2 , при 19°C происходит медленное окисление $\text{Np}(\text{IV})$ [33]. Через 20 ч весь $\text{Np}(\text{IV})$ был окислен, накопилось 0.2 ммоль/л $\text{Np}(\text{VI})$ и выпал осадок, представляющий собой соединение $\text{Np}(\text{V})$, что было определено после растворения осадка в 2 моль/л HCl . В растворах 0.5 моль/л $\text{NaHCO}_3 + 0.5$ моль/л Na_2CO_3 или в 1 моль/л Na_2CO_3 , содержащих 1 ммоль/л $\text{Np}(\text{IV}) + 0.5$ ммоль/л H_2O_2 , при 19°C за 200 мин нептуний(IV) был окислен наполовину, за

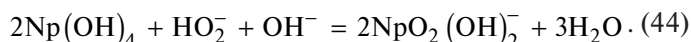
20 ч практически полностью. В изученных условиях протекает реакция



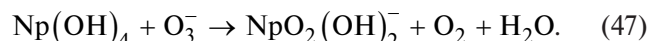
Анализ спектров поглощения показывает, что $\text{Np}(\text{IV})$ в 1 моль/л Na_2CO_3 образует с H_2O_2 пероксидно-карбонатный комплекс. Константа устойчивости комплекса 25–30. В этом комплексе $\text{Np}(\text{IV})$ исчезает по реакции 1-го порядка. При содержании $\text{Np}(\text{IV})$ 1 ммоль/л константа скорости 1-го порядка k' пропорциональна $[\text{H}_2\text{O}_2]$ в диапазоне 2.5–11 ммоль/л, но дальнейшее увеличение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ведет к уменьшению k' . Наиболее вероятно, что образуется комплекс с двумя пероксидными группами, который окисляется медленнее, чем комплекс с одной пероксидной группой. Бимолекулярная константа $k = k'/[\text{H}_2\text{O}_2]$ в растворах, содержащих до 11 моль/л H_2O_2 , увеличивается при переходе от 1 моль/л NaHCO_3 до 1 моль/л Na_2CO_3 и уменьшается при дальнейшем росте $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$.

В растворах 0.5–16 моль/л NaOH при барботировании Ag свежееосажденный $\text{Np}(\text{OH})_4$ под действием H_2O_2 в течение нескольких минут окисляется до $\text{Np}(\text{V})$, который с избытком H_2O_2 образует окрашенный в коричневый цвет комплекс, переходящий в раствор [34]. Спектр поглощения раствора аналогичен спектру поглощения пероксидного комплекса $\text{Np}(\text{V})$ [35, 36]. Скорость окисления снижается с ростом концентрации NaOH . Повышение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ускоряет процесс. Устойчивость комплекса зависит от $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и температуры.

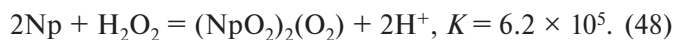
Стехиометрия реакции передается уравнением



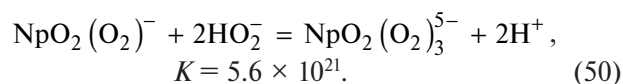
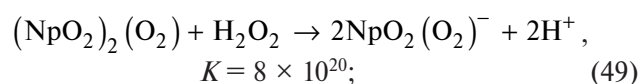
Протекают реакции



Пероксид $\text{Np}(\text{V})$. При нейтрализации смеси $\text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}_2$ в растворе HClO_4 до pH 3.5 выпадает осадок пероксида $\text{Np}(\text{V})$ [35]. Осадок растворяется в 1 моль/л NaOH , окрашивая раствор. В работе [37] показано, что в слабнокислой среде имеет место равновесие

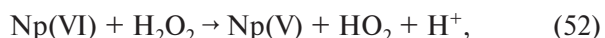
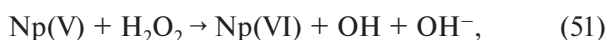


Избыток H_2O_2 и подщелачивание переводят осадок в раствор

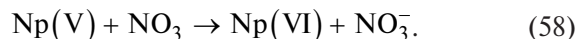
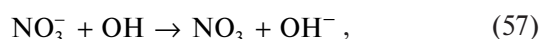
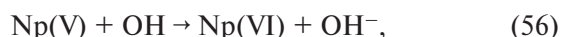


Из щелочных пероксидных растворов Np(V) выпадают наносферы пероксида Np(V) . Молекулярная единица содержит 24 иона Np(V) , связанных пероксидными группами [23].

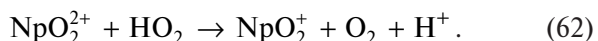
Окисление Np(V) в растворе азотной кислоты. Формальный потенциал пары Np(VI)/(V) в растворе 1 моль/л HClO_4 близок к стандартному, который равен 1.236 В [1], и H_2O_2 не может окислить Np(V) . Но в 6–8 моль/л HNO_3 из-за образования нитратных комплексов Np(VI) потенциал снижается, и такая возможность появляется. В работе [38] показано, что в растворе 7.5 моль/л HNO_3 , содержащем 0.69 ммоль/л Np(V) и 5 ммоль/л H_2O_2 , при 20°C происходит накопление Np(VI) и одновременно Np(IV) . Примерно через 4 мин достигается максимальная концентрация Np(VI) и затем наблюдается его убыль. Авторы считают, что в растворе идут следующие реакции (ионы нептуния в виде нитратных комплексов):



Нужно отметить, что имеют место реакции



XeO_3 является сильным окислителем, подобным озону. Однако при комнатной температуре XeO_3 не реагирует с Np(V) . При добавлении H_2O_2 к раствору 0.1–1.0 моль/л HClO_4 , содержащему Np(V) и XeO_3 , происходило медленное окисление Np(V) [39, 37]. $\Delta[\text{Np(V)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.3\text{--}0.4$. Наиболее вероятно, протекали реакции (59)–(62) и (56)



XeO_2 распадается на O_2 и Xe .

Окисление Np(V) в бикарбонатной среде. В растворах 0.75–1.0 моль/л NaHCO_3 пероксид водорода окисляет Np(V) до Np(VI) [40]. Кинетические кривые окисления имеют сложный вид. В некоторых случаях присутствует индукционный период длительностью до десятков минут. Индукционный период сокращается и скорость накопления Np(VI) растет с увеличением $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ при неизменном значении $[\text{Np(V)}]_0$.

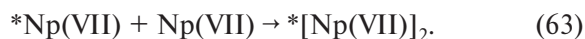
Индукционный период не наблюдается, если в растворе изначально присутствовал Np(VI) . Снижение концентрации NaHCO_3 или добавление Na_2CO_3 меняет характер процесса. В растворах 0.01–0.5 моль/л NaHCO_3 , 0.5 моль/л $\text{NaHCO}_3 + 0.5$ моль/л Na_2CO_3 и 1 моль/л Na_2CO_3 H_2O_2 полностью восстанавливает Np(VI) до Np(V) .

Накопление Np(VI) в растворах NaHCO_3 удается объяснить, предположив, что Np(VI) участвует в превращениях: сначала в реакции Np(VI) с H_2O_2 возникает ион $^*\text{Np(V)}$. Далее он взаимодействует с молекулой H_2O_2 , образуя карбонатно-пероксидный комплекс. В его столкновении с невозбужденным ионом Np(V) происходит перенос электронов от обоих ионов Np(V) к лиганду O_2^{2-} и появляются два иона Np(VI) .

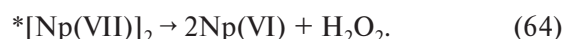
В растворе всегда существует небольшой процент ионов Np(V) , имеющих скорость выше средней, то есть кинетическая энергия у них выше средней. Такие ионы являются возбужденными, подобно тем ионам, что возникают в реакции $\text{Np(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2$. Их мало, поэтому появляется индукционный период.

Восстановление нептуния

Восстановление Np(VII) в кислом растворе. В работе [41] рассматривается механизм восстановления Np(VII) водой через образование пероксида водорода. Предполагается, что термически активированный ион Np(VII) , т.е. возбужденный $^*\text{Np(VII)}$, имеющий энергию выше средней энергии ионов в растворе, образует с невозбужденным ионом димер, так называемый эксимер



Димер распадается:



Далее



Восстановление Np(VII) в растворах с pH 8.7–13.7.

Реакция (65) исследована в растворах Np(VII) , насыщенных N_2O , методом импульсного радиолиза [42]. В результате прохождения через раствор импульса электронов возникал H_2O_2

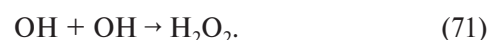
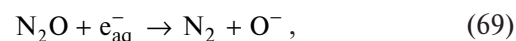
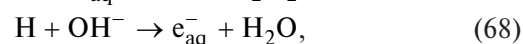
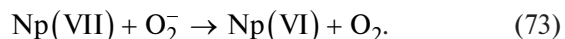
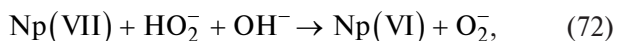


Таблица 2. Константы скорости реакции (65)

[LiOH], моль/л	pH	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_{65} \times 10^{-3}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$
—	8.7	3.1	40
—	10.0	5.4	62
—	12.4	0.23	2.4
0.1	(12.86)	5.4×10^{-2}	0.6
1.0	(13.7)	3.6×10^{-2}	0.4

Реакция (65) протекает по закону скорости первого порядка. В табл. 2 даны константы скорости первого порядка k_1 и бимолекулярные константы k_{65} . Константа скорости k_{65} уменьшается с ростом pH, что связано со снижением окислительного потенциала пары $\text{Np(VII)}/(\text{VI})$. Np(VII) в растворах, близким к щелочным, существует в виде $\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-}$ [2]. Реакция (65) протекает внешнесферно.

В щелочной среде реакция Np(VII) с H_2O_2 изучена в работе [43]. Добавление H_2O_2 к раствору NaOH , содержащему Np(VII) , весьма быстро уменьшает оптическое поглощение при 412 нм, относящееся к Np(VII) . Протекают реакции

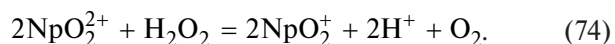


Вероятно, идут реакции Ni с Np(VI) , но возникающий Np(V) быстро реагирует с Np(VII) . Стехиометрия реакции близка к 2.

По убыли Np(VII) была оценена константа скорости первого порядка и из неё рассчитано значение $2k_{72}$. В растворе 8.5 моль/л NaOH $2k_{72} = 2.8 \times 10^2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, или $k_{72} = 1.4 \times 10^2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. В 1 моль/л LiOH $k_{72} = 4 \times 10^2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [42].

Реакция (73) изучена в аэрированных или насыщенных O_2 растворах с pH 8.8–13.7 (1 моль/л LiOH), содержащих формиат натрия, методом импульсного радиолиза [42]. Формиат-ионы трансформировали радикалы OH (O^-) в O_2^- . Константа скорости $k_{73} \times 10^{-3}$ изменяется от 140 до 1.03 л/(моль·с). Более высокое значение k_{73} по сравнению с k_{72} вызвано более низким потенциалом пары O_2/O_2^- .

Восстановление Np(VI) в водных перхлоратных средах. Взаимодействие Np(VI) с H_2O_2 в растворе $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ ($I = 3$ моль/л) изучено в работе [44]. Стехиометрия реакции отвечает уравнению

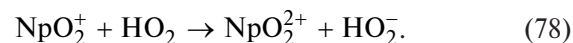
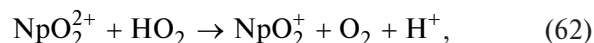
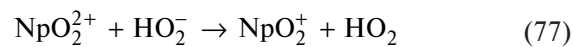
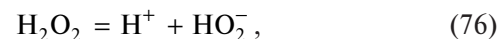


Скорость восстановления передается выражением

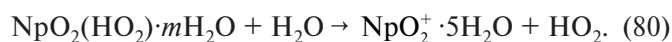
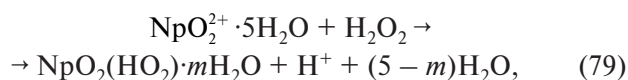
$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1} \times (1 + k'[\text{Np(V)}][\text{Np(VI)}]^{-1})^{-1}, \quad (75)$$

где $k = (1.97 \pm 0.07) \text{ с}^{-1}$ и $k' = 2.16$ при 5°C . Кажущаяся энергия активации ($5\text{--}25^\circ\text{C}$) $51.9 \pm 4.6 \text{ кДж/моль}$.

Авторы работы [44] предлагают следующий механизм реакции (74):



Реакции (76) и (77) вызывают сомнения. Для реакции (76) $pK = 11.58$ при 30°C [45]. С учётом pK бимолекулярная константа скорости реакции (77) должна быть на уровне $10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что нереально. Подобно U(VI) нептуний(VI) может образовывать пероксид



Реакция Np(VI) с H_2O_2 была изучена в работе [46]. В растворе, содержащем 1.0×10^{-3} моль/л Np(VI) и 2×10^{-5} моль/л H_2O_2 (генерированного методом импульсного радиолиза), при $I = 0.005$ и pH 5 скорость образования Np(V) описывалась законом второго порядка с бимолекулярной константой $k = (5.89 \pm 0.05) \times 10^5 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, что совпадает с данными работы [44] при pH 5.

Восстановление Np(VI) в растворе азотной кислоты [38]. После добавления H_2O_2 (до 4 ммоль/л) к раствору 0.73 ммоль/л Np(VI) в 7.5 моль/л HNO_3 при 20°C концентрация Np(VI) уменьшается с заметной скоростью. Одновременно нарастает содержание Np(V) и Np(IV) . Причем концентрация Np(V) через 4 мин достигает максимума, затем медленно снижается. $[\text{Np(VI)}]$ продолжает падать, $[\text{Np(IV)}]$ — расти.

Скорость реакции восстановления Np(VI) описывается уравнением

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k[\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (81)$$

Константа скорости k следующим образом зависит от $[\text{HNO}_3]$.

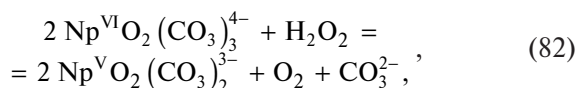
$[\text{HNO}_3], \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	8.4	7.9	7.5	6.9	6.3	6.0
$k_{52} \times 10^3, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	177	165	155	145	98	70

Снижение $[\text{HNO}_3]$ уменьшает k_{52} . Это свидетельствует о том, что пероксидный комплекс Np(VI) не образуется. По сравнению с раствором хлорной кислоты в азотной кислоте константа скорости k в десятки раз меньше. Это вызвано тем, что не возникает пероксидный комплекс и снижается формальный потенциал пары $\text{Np(VI)}/(\text{V})$ из-за образования нитратных комплексов Np(VI) . Рост k_{52} с увеличением $[\text{HNO}_3]$ от 6 до 8.4 моль/л связан с повышением доли нитратных комплексов Np(V) , а Np(VI) образует

комплекс $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ уже в 6 моль/л HNO_3 . Это приводит к росту потенциала пары Np(VI)/(V) и константы скорости k . Процессы, протекающие в растворе, описываются уравнениями (51)–(58) и (28).

По-видимому, в растворах <1 моль/л HNO_3 характер взаимодействия Np(VI) с H_2O_2 не будет отличаться от такового в разбавленной HClO_4 .

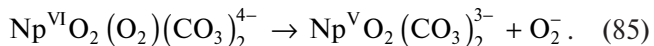
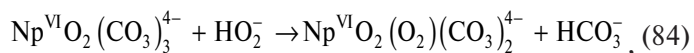
Восстановление Np(VI) в карбонатном растворе [46]. В растворе 0.02–1.88 моль/л Na_2CO_3 протекает реакция



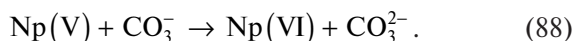
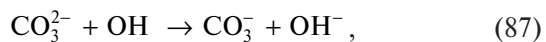
так как $m = \Delta[\text{Np(VI)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$. В растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3$ m уменьшается из-за побочных реакций. При начальных концентрациях Np(VI) и H_2O_2 1 ммоль/л уравнение скорости имеет вид

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = k_{83}[\text{Np(VI)}], \quad (83)$$

$k_{83} = 1.73 \text{ с}^{-1}$ при 20°C . Это свидетельствует о возникновении пероксидно-карбонатного комплекса Np(VI) с последующим внутримолекулярным переносом заряда



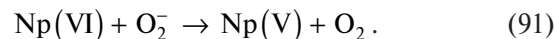
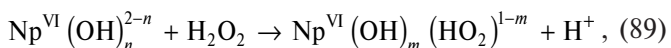
Предварительно внесенный Np(V) уменьшает скорость, участвуя в побочных реакциях



При увеличении $[\text{H}_2\text{O}_2]$ до 5 ммоль/л течение реакции следует закону скорости 1-го порядка до исчезновения 60% Np(VI) , далее замедленная реакция протекает также по закону скорости 1-го порядка. Вызвано это образованием второго пероксидного комплекса.

Рост $[\text{Np(VI)}]$ от 0.1 до 2 ммоль/л замедляет реакцию, что связано с увеличением скорости возникновения Np(V) и побочной реакцией с его участием.

Восстановление Np(VI) в растворах с $\text{pH} > 9$. Реакция Np(VI) с H_2O_2 исследована в растворах, содержащих 0.2 ммоль/л Np(V) , 0.1–0.2 ммоль/л H_2O_2 и насыщенных N_2O , методом импульсного радиолиза [42]. После импульса электронов уменьшение светопоглощения, связанного с Np(VI) , происходит по закону скорости 1-го порядка. Вызвано оно реакциями (56) и



Скорость реакции передается уравнением, подобным уравнению (81).

В растворах, содержащих по 0.2 ммоль/л Np(V) и H_2O_2 , с ростом pH от 9.2 до 13.7 (1 ммоль/л LiOH) k изменяется от 5×10^4 до 140 л/(моль·с).

Восстановление Np(VI) в щелочных растворах. Взаимодействие Np(VI) с H_2O_2 в растворах 1–8.5 моль/л NaOH изучено спектрофотометрическим методом [43]. Найдено, что Np(VI) и H_2O_2 образуют комплексы 1 : 1 и 1 : 2. В последующем происходит внутримолекулярное восстановление. Раствор окрашивается в коричневый цвет. Спектры растворов похожи на спектр комплекса Np(V) с H_2O_2 .

Реакция (91) изучена в аэрированных растворах, содержащих 0.1 ммоль/л Np(VI) и 0.1 ммоль/л формиата натрия. С ростом pH от 9.19 до 13.7 k_{91} изменялась от 1.4×10^5 до 80 л/(моль·с) [42].

Образование пероксида Np(V) при гамма-радиолизе щелочных растворов Np(VI) обнаружено в работах [47, 48].

Восстановление Np(V) в азотной кислоте. Формальный потенциал пары Np(V)/(IV) зависит от концентраций H^+ и анионов А. В крепкой азотной кислоте за счет роста $[\text{H}^+]$ и образования нитратных комплексов Np(IV) потенциал увеличивается настолько, что H_2O_2 может восстанавливать Np(V) . Эта реакция была изучена в работе [38]. При смешивании растворов Np(V) и H_2O_2 происходит накопление Np(VI) и одновременно восстановление Np(V) . Накопление Np(IV) следует закону скорости первого порядка по $[\text{Np(V)}]$ и по $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Имеют место реакции (51)–(58) и



Восстановление Np(V) в растворах $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [49]. В тех случаях, когда не образуется осадок оксалата Np(IV) , скорость реакции Np(V) с H_2O_2 следует уравнению

$$-dC/dt = 2k_{92}C^2[\text{H}_2\text{O}_2]/(C + a(C_0 - C)), \quad (95)$$

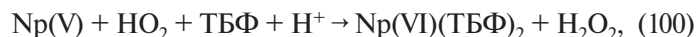
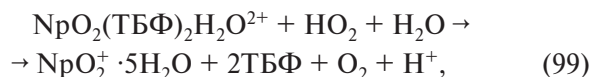
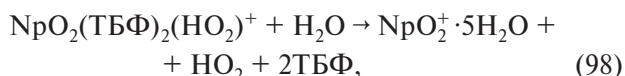
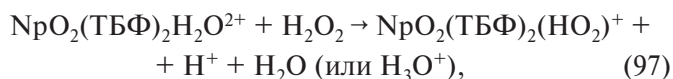
здесь $C = [\text{Np(V)}]$, $a = k_{92}/k_{93}$. В растворе протекают реакции, подобные реакциям (92)–(94). В растворе 4 моль/л HNO_3 и 0.025–0.25 ммоль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Np(V) полностью переходит в Np(IV) . В растворе 2 моль/л HNO_3 восстановление наблюдается при $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] > 0.075$ ммоль/л.

Восстановление Np(VI) в растворе ТБФ [50]. Реакция Np(VI) с H_2O_2 исследована в растворах ТБФ, содержащих 0.16–2.0 ммоль/л H_2O , 18.7–225 ммоль/л HClO_4 , 2.02–20.2 ммоль/л H_2O_2 и 0.7–2.1 ммоль/л Np(VI) , при 25°C . Стехиометрический коэффициент

(7 определений) близок к 2, т.е. реакция описывается уравнением 74 (65). В растворе с избытком ТБФ реакция следует закону скорости 1 порядка, но по мере накопления Np(V) замедляется. Влияние компонентов раствора передается уравнением скорости реакции

$$-d[\text{Np(VI)}]/dt = 2k[\text{Np(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2]^{0.6}[\text{H}_2\text{O}]^{0.6}[\text{HClO}_4]^{-0.6}, \quad (96)$$

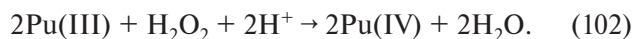
где $2k = 1.3 \times 10^{-2} \text{ (л/моль)}^{0.6} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значительно ниже, чем в водном растворе. В растворе ТБФ Np(VI) образует комплекс с 2 молекулами ТБФ, у Np(V) комплекса нет, формальный потенциал пары Np(VI)/(V) уменьшен по сравнению с водным раствором, что приводит к снижению скорости. В растворе ТБФ имеют место реакции



Плутоний

Окисление Pu(III) до Pu(IV) пероксидом водорода в 1 моль/л H_2SO_4 при 20–25°C протекает быстро. 10^{-2} моль/л Pu(III) почти полностью окисляется посредством 0.2–0.5 моль/л H_2O_2 за 1–2 мин [51]. Образование сульфатных комплексов снижает потенциал пары Pu(IV)/(III) по сравнению со стандартным потенциалом и благоприятствует окислению. В растворе 0.5 моль/л HCl степень окисления Pu(III) весьма низкая.

Более детально реакция окисления изучена в работе [52]. В растворе 1.2 моль/л HClO_4 за 4 ч окисление Pu(III) было незначительным. Далее исследование проводилось в смеси хлорной и серной кислоты. Реакция окисления Pu(III) пероксидом водорода передается уравнением



По мере протекания этой реакции начинается восстановление Pu(IV).

В условиях протекания реакции (102) скорость описывается уравнением

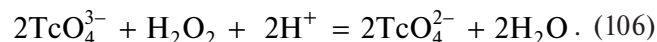
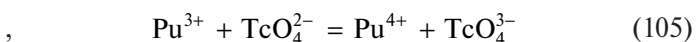
$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k_{103}[\text{Pu(III)}]^2[\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (103)$$

Предполагается возникновение нестабильного комплекса Pu(III) с H_2O_2 , который распадается с образованием Pu(IV).

Окисление Pu(III) пероксидом водорода протекает с умеренной скоростью в 0.5–3.5 моль/л HNO_3 [53]. В азотнокислом растворе технеций(VI) ускоряет окисление Pu(III) [53]. Скорость реакции в растворе хлорной и азотной кислоты описывается уравнением

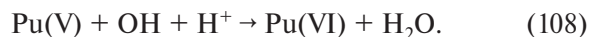
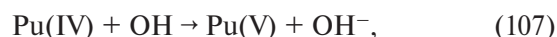
$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k_{104}[\text{Pu(III)}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{Tc(VI)}]^{1.4}[\text{H}^+]^3. \quad (104)$$

Наблюдается резкое ускорение реакции с ростом $[\text{NO}_3^-]$. Авторы работы [53] предлагают следующий механизм процесса:



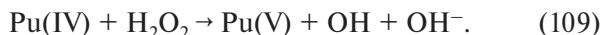
Окисление Pu(IV) пероксидом водорода в растворе 1 моль/л HNO_3 протекало с умеренной скоростью в присутствии Fe(III) при 50°C [52].

XeO_3 не взаимодействует с Pu(IV), хотя переводит Pu(III) в Pu(IV). В растворе 3.9 моль/л HClO_4 , содержащем 3 ммоль/л Pu(IV) и 3.8 ммоль/л XeO_3 , добавление 0.5–1.5 ммоль/л H_2O_2 вызывает накопление Pu(VI). Период половинного превращения равен 190 мин (22°C). К концу процесса $\Delta[\text{Pu(VI)}]/\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ [55]. В растворе идут реакции (59)–(61) и (107), (108)



Окисление Pu(IV) в растворах с pH 1–14. Когда к осадку гидроксида Pu(IV) в растворе 0.01 моль/л HClO_4 , содержащему 0.05 моль/л H_2O_2 , добавляли $\text{Fe(NO}_3)_3$ до 0.01 моль/л, происходило выделение газа, осадок растворялся. Концентрация плутония составляла 3.1 ммоль/л, Pu(V) 80%, Pu(VI) 20% (pH 2.02) [51]. При действии 0.2 моль/л NaHO_2 на индикаторные количества Pu(IV) в растворе 0.8 моль/л NaOH при 90°C за 60 мин окислилось 33% плутония [51].

В слабокислом растворе (pH выше 1) под действием α -излучения гидроксид Pu(IV) медленно переходит в Pu(V) [55]. После прохождения альфа-частицы через раствор протекает реакция (67). Помимо реакций с гидратированным электроном и радикалом ОН плутоний(IV) реагирует с пероксидом водорода — реакции (109) и (107)



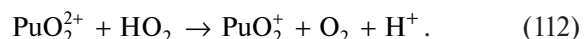
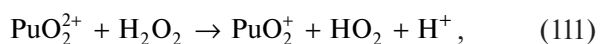
Под действием α -излучения гидроксид Pu(IV) окисляется в нейтральном растворе до Pu(V) [56]. Переход плутония в раствор в виде Pu(V) при хранении Pu(IV) в растворах 1–15 моль/л NaOH отмечен в работе [57].

Заметное окисление свежеприготовленного $\text{Pu}(\text{OH})_4$ пероксидом водорода наблюдается в растворе 4 моль/л NaOH . Через 30 мин после смешения реагентов в растворе обнаружено 0.1 ммоль/л плутония. В растворе 12 моль/л NaOH , содержащем 0.01 моль/л суспензии $\text{Pu}(\text{OH})_4$ и 0.05 моль/л H_2O_2 , через 8 мин раствор окрашивается в коричневый цвет [34]. Спектр поглощения идентичен спектру поглощения пероксидного комплекса $\text{Pu}(\text{V})$ [58]. Добавление солей меди, кобальта, железа ускоряет окисление

Восстановление 2.96 ммоль/л $\text{Pu}(\text{VI})$ пероксидом водорода (3.56 ммоль/л) в растворе 0.5 моль/л HCl при 25°C описано в обзоре [51]. Сразу накапливается $\text{Pu}(\text{V})$. Его максимальная концентрация 48% к 10 ч, далее снижается. $\text{Pu}(\text{III})$ появляется через 7 ч, $\text{Pu}(\text{IV})$ через 17–18 ч. Спустя 50 ч осталось 11–12% $\text{Pu}(\text{VI})$, около 50% $\text{Pu}(\text{IV})$, 40% $\text{Pu}(\text{III})$. Скорость убыли $\text{Pu}(\text{VI})$

$$-d[\text{PuO}_2^{2+}]/dt = k[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (110)$$

где $k_{110} = 8.33 \times 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В растворе протекают реакции



$\text{Pu}(\text{V})$ диспропорционирует на $\text{Pu}(\text{VI})$ и $\text{Pu}(\text{IV})$. Последний быстро реагирует с $\text{Pu}(\text{V})$, образуя $\text{Pu}(\text{VI})$ и $\text{Pu}(\text{III})$. Все участники связываются с H_2O_2 в комплексы. $\text{Pu}(\text{IV})$ имеет два пероксидных комплекса. Первый состоит из 2 ионов Pu^{4+} , соединенных пероксидным мостиком. Его раствор имеет коричневый цвет. Второй комплекс окрашен в красный цвет и представляет первый комплекс с присоединенной дополнительной группой HOO^- .

Рост pH приводит к ускорению восстановления $\text{Pu}(\text{VI})$.

Реакция (111) изучена в растворах HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 [60]. Скорость реакции

$$-d[\text{Pu}(\text{VI})]/dt = k_{111}[\text{Pu}(\text{VI})][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+], \quad (113)$$

где $k_{111} = 6.33 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в растворе 1 моль/л HClO_4 при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. При увеличении ионной силы скорость реакции возрастает. Энергия активации реакции в растворе 0.5 моль/л HClO_4 $E = 50 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ ($22\text{--}56^\circ\text{C}$).

В среде HNO_3 , как и в растворе HClO_4 , восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{V})$ происходит в согласии с уравнением (113), причем $k_{113} = 12.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Увеличение k по сравнению с раствором HClO_4 вызвано возникновением более прочного комплекса $\text{Pu}(\text{VI})$ с H_2O_2 в растворе HNO_3 , подобно случаю с $\text{Np}(\text{IV})$.

В растворе H_2SO_4 скорость восстановления $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{V})$ подчиняется уравнению (113). При $I = 1.22 \pm 2^\circ\text{C}$ и $[\text{HS}] = 0.18 \text{ моль/л}$ $k_{111} = 6.17 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

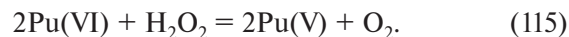
Автор работы [59] считает, что кроме реакций (111), (112) имеет место реакция



Необходимо отметить, что H_2O_2 , возникающий при радиолизе воды в шпорах и треках, находится в возбужденном состоянии и реагирует с $\text{Pu}(\text{VI})$ с более высокой скоростью, чем H_2O_2 , внесенный извне [60].

Восстановление плутония(IV–VI)

Восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ в растворе 0.005–0.1 моль/л NaHCO_3 изучено методом остановленной струи [62]. Стехиометрия реакции передается уравнением



Возникает пероксидный комплекс $\text{Pu}(\text{VI})$, бимолекулярная константа скорости образования равна $(6.9 \pm 0.8) \times 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Оптическое поглощение, связанное с комплексом $\text{Pu}(\text{VI})$, убывает по закону скорости, близкому к первому порядку. Для раствора 0.11 ммоль/л $\text{Pu}(\text{VI})$ и 11.2 ммоль/л H_2O_2 константа скорости 1-го порядка изменяется от 1.12 до 24.2 с^{-1} при уменьшении $[\text{NaHCO}_3]$ от 0.05 до 0.005 моль/л. В растворе протекают реакции (111), (112) и ряд других.

Восстановление $\text{Pu}(\text{VI})$ до $\text{Pu}(\text{IV})$ в растворе 0.33 моль/л Na_2CO_3 протекает быстро при комнатной температуре. Мгновенный переход 0.5 ммоль/л $\text{Pu}(\text{VI})$ в $\text{Pu}(\text{IV})$ происходит под действием 0.01 моль/л H_2O_2 в 45%-ном растворе K_2CO_3 [52].

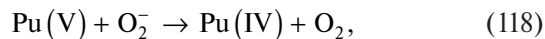
Восстановление $\text{Pu}(\text{V})$ пероксидом водорода изучено в растворе 1 моль/л NaCl в диапазоне pH 7.9–10.8 при 19°C. Кинетика реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Pu}(\text{V})]/dt = k_{116}[\text{Pu}(\text{V})][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1}, \quad (116)$$

где $k_{116} = 6 \times 10^{-11} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ [63]. В растворе протекает реакция



HO_2 депротонируется. Не исключено, что реагирует с $\text{Pu}(\text{V})$



но скорее всего диспропорционируют, образуя H_2O_2 и 2OH^- .

Восстановление $\text{Pu}(\text{V})$ под действием собственного α -излучения исследовано в растворах с ионной силой $I = 1.0 \text{ моль/л}$ (LiClO_4) и pH 1.9–5.2 [55]. По прямолинейным участкам кривых убыли $\text{Pu}(\text{V})$ находили константу скорости нулевого порядка k , затем вычисляли выход восстановления $\text{Pu}(\text{V})$, G , по соотношению

$$G[-\text{Pu}(\text{V})] = k \times 100 T_{1/2} / (0.693 E_\alpha), \quad (119)$$

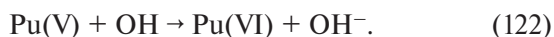
где $T_{1/2} = 2.436 \times 10^4 \text{ лет} = 8.806 \times 10^6 \text{ сут}$, $E_\alpha = 5.15 \text{ МэВ}$ [2]. В табл. 3 даны результаты работы [55].



Таблица 3. Зависимость выходов восстановления Pu(V) от pH

pH _{начальный}	[Pu(V)], ммоль/л	$k \times 10^2$, сутки ⁻¹	G, ион/100 эВ	G, мкмоль/Дж
1.9	34	-1.45	3.59	0.371
2.0	10	-1.3	3.21	0.332
5.2	10	-1.1	2.71	0.280

В растворе идут реакции (117), (118), (120)–(122) и (111), (112).



Выходы продуктов α -радиолиза воды [2]

Частица	+ H	OH	H ₂ O ₂	HO ₂	H ₂
G, мкмоль/Дж	0.057	0.036	0.135	0.021	0.145

Отсюда $G[-\text{Pu(V)}] = G(+\text{H}) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{HO}_2) - G(\text{OH}) = 0.312$ мкмоль/Дж. Опытные значения $G[\text{Pu(V)}]$ близки к расчетной величине. Нужно учесть, при высоком содержании Pu(V) взаимодействует в шпорах с предшественниками H₂, что увеличивает $G[-\text{Pu(V)}]$.

В растворе с pH 5.2 скорость убыли Pu(V) $V = k[\text{Pu(V)}] = 0.011 \times 10^{-2}$ моль·л⁻¹·сут⁻¹ = 1.27×10^{-9} моль·л⁻¹ с⁻¹. С использованием уравнения (116) оценим текущую концентрацию H₂O₂: $V = 6 \times 10^{-11} \cdot 0.01 [\text{H}_2\text{O}_2] = 1.27 \times 10^{-9}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, т.е. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.3 \times 10^{-2}$ моль/л. Скорость образования H₂O₂ $V = d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = G(\text{H}_2\text{O}_2) \times 0.693E\alpha[\text{Pu(V)}]/100T_{1/2}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, здесь $G[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.3$ ион/100 эВ, $T_{1/2}$ в секундах. В результате расчета $V = 0.6 \times 10^{-9}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. Действующая концентрация H₂O₂ ниже 10^{-9} моль·л⁻¹. Отсюда следует, что k должна быть больше, чем 6×10^{11} . Такое возможно в случае возникновения H₂O₂ в возбужденном состоянии. Подобное было отмечено в случае α -радиолиза Pu(VI) [60].

Восстановление Pu(IV) пероксидом водорода изучено в работе [63]. В растворе 1.5 моль/л HClO₄, содержащем 7 ммоль/л Pu⁴⁺ и 2.8 ммоль/л H₂O₂, возникает коричневый пероксидный комплекс



После завершения разложения комплекса $[\text{Pu(III)}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$, т.е. прошла реакция



Скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{C}]/dt = k[\text{C}][\text{H}^+], \quad (125)$$

C – комплекс, $k = (1.4 \pm 0.14) \times 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Кинетика образования коричневого комплекса рассмотрена в работе [64].

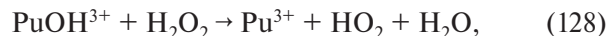
Реакция Pu(IV) с H₂O₂ в растворе HNO₃ изучена в работе [65]. Опыты проводили при ионной силе $I = 2$ (HNO₃ + NaNO₃ или HNO₃ + HClO₄), $[\text{Pu}^{4+}] = 1$ ммоль/л. Стехиометрия – на 1 моль H₂O₂ приходится 2.03 ± 0.15 моль Pu(IV). При $[\text{Pu(IV)}] = 0.44$ –1.4 ммоль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3$ –15 ммоль/л и $[\text{NO}_3^-] = \text{const}$ скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_{126}[\text{Pu(IV)}][\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}^+], \quad (126)$$

где $k_{126} = (10.1 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ с⁻¹, $I = 2$, 25°C. Влияние $[\text{N}]$ описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = k_{127}[\text{Pu(IV)}][\text{H}_2\text{O}_2]/([\text{H}^+][\text{N}]). \quad (127)$$

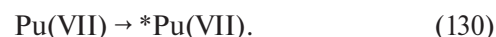
Здесь $k_{127} = 0.20 \pm 0.02$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Кинетическим данным соответствуют реакции



В работе [65] не рассмотрена возможность образования комплекса Pu(IV) с H₂O₂ в растворе HNO₃.

Реакции в сильнощелочных средах

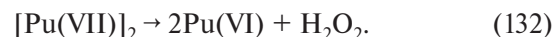
Восстановление Pu(VII) в растворах KOH в отсутствие и в присутствии примесей исследовано в работе [66]. Отмечается, что порядок скорости реакции по $[\text{Pu(VII)}]$ близок к 1.2–1.3, а по $[\text{OH}^-]$ равен –1. В работе [41] показано, что одноэлектронное окисление иона OH⁻ или H₂O ионом Pu(VII) термодинамически невозможно. Предлагается схема реакций [68]. Ион Pu(VII) активируется термическим путем



Далее возбужденная частица образует с невозбужденной частицей димер (эксимер)



который распадается с отщеплением двух ионов Pu(VI) и H₂O₂

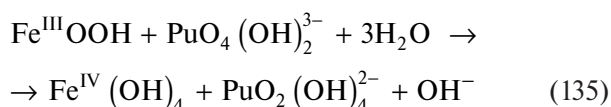


H₂O₂ депротонируется, реакция (76), и участвует в реакциях с Pu(VII) и Pu(VI)

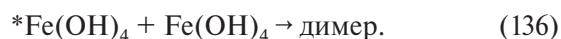


Константа скорости реакции (133) оценивается величиной $(4-5) \times 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [68].

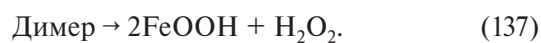
Ускоряют восстановление Pu(VII) микроколичества Fe(III), Cu(II), Ni(II) и нанокоеличество Co(III) [66]. Механизм катализа рассмотрен в работе [68]. Гидроксид Fe(III) малорастворим в щелочных средах и образует коллоидные растворы. При контакте иона Pu(VII) с поверхностью коллоидной частицы протекает реакция



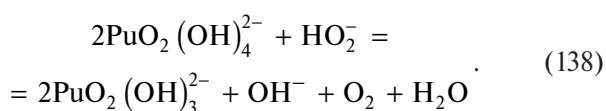
Некоторые молекулы Fe(OH)₄ возбуждаются термически или иным путем, например, в результате столкновения *Pu(VII) с поверхностью коллоидной частицы. Возбужденная молекула Fe(IV) образует с невозбужденной соседней молекулой подобие димера



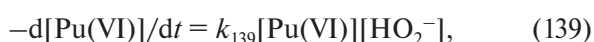
Димер распадается с освобождением H₂O₂



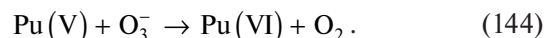
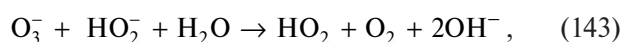
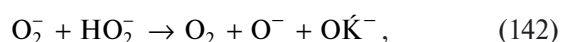
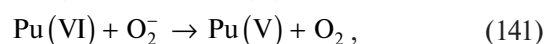
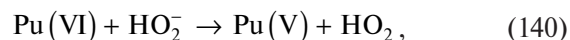
Реакция Pu(VI) с H₂O₂ в растворах щелочей исследована в работе [69]. Стехиометрия реакции при 23°C колеблется от 1.6 до 2, приближаясь к 2 с ростом [Pu(VI)]₀/[H₂O₂] и мало изменяясь при понижении температуры до 10°C. С учетом форм существования Pu(VI) и Pu(V) в щелочном растворе имеет место реакция



Параллельно происходит разложение H₂O₂. Скорость реакции описывается уравнением



здесь k_{139} — константа скорости реакции (138). В растворе 2–4 моль/л NaOH при 23°C по оценке k составляет $2.5 \times 10^2 \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{с})$. Вероятный механизм процесса включает стадии



При добавлении H₂O₂ к выдержанному 4 сут раствору 2 моль/л NaOH, содержащему 1 ммоль/л Pu(VI), скорость восстановления Pu(VI) была ниже, k составляла 5 л/(моль·с). Возможно, это вызвано полимеризацией Pu(VI).

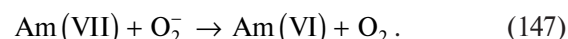
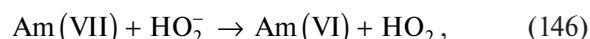
При гамма-радиолизе Pu(VI) в растворах 1.3–6.9 моль/л NaOH образуется тонкодисперсная взвесь и затем осадок гидроксида Pu(IV) [70]. Кроме реакций (67), (46), (140)–(144) и Pu(VI) с e_{aq}^- протекает реакция



Америций

Окисление Am(III) до Am(IV) пероксидом водорода в среде KOH изучено в работе [72]. Смесь гидроксида Am(III) с H₂O₂ и раствором 10 моль/л KOH либо выдерживали день при обычной температуре, либо нагревали до 90°C. Черный осадок гидроксида Am(IV) отделяли и растворяли в 13 моль/л NH₄F. Спектр раствора показал наличие Am(IV).

Восстановление Am(VII) в щелочной среде протекает подобно восстановлению Pu(VII), т.е. возникает димер, который распадается на H₂O₂ и два иона Am(VI). H₂O₂ реагирует с Am(VII)

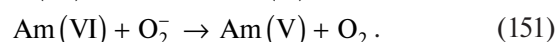
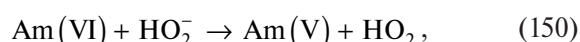


По оценке [68], $k_{146} = (1-4) \times 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

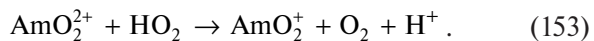
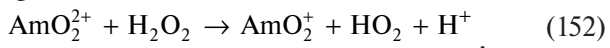
Am(VII) получают в растворе 4 моль/л NaOH при 0°C в результате пропускания смеси O₂–O₃ (50 мг O₃/л). Концентрация Am(VII) достигает 40–60% исходной. Предполагалось, что если повысить содержание O₃ в газовой фазе и в растворе, то увеличится выход Am(VII) [73]. Озон намораживали в ловушке, охлаждаемой жидким N₂. При оттаивании получалась газовая смесь с высоким процентом O₃. Смесь барботировали через щелочной раствор Am(VI). Желтый вначале раствор обесцвечивался, происходило восстановление Am(VI). Шли реакции (148), (149) и депротонирование HO₂



участвует в ряде реакций, в том числе окисляет Am(VI). При большой концентрации O₃ образовавшиеся Ни реагируют и с O₃, и с Am(VI)



Восстановление Am(VI) с пероксидом водорода в кислой среде было исследовано в работе [74]. Протекают реакции



При $I = 1$ моль/л и 25°C в интервале $[\text{H}^+] = 0.01\text{--}0.98$ моль/л скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{Am(VI)}]/dt = k_{154}[\text{Am(VI)}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (154)$$

где $\lg k = (4.592 \pm 0.007) - (0.12 \pm 0.01) \lg[\text{H}^+]$ и при $[\text{H}^+] = 0.98$ моль/л $k = (3.83 \pm 0.52) \times 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Восстановление Am(V). В слабокислых растворах протекает реакция



Скорость реакции (155) в растворе 0.1 моль/л HClO_4 подчиняется уравнению

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k_{156}[\text{Am(V)}][\text{H}_2\text{O}_2], \quad (156)$$

где $k_{156} = (4.11 \pm 0.42) \times 10^{-3}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 25°C . Энергия активации составляет 55.2 кДж/моль ($25\text{--}35^\circ\text{C}$) [74]. В обзоре [75] отмечается, что скорость восстановления Am(V) пропорциональна $[\text{HClO}_4]^{-1}$ и зависит от $[\text{Am}^{3+}]/[\text{AmO}_2^+]$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{AmO}_2^+]_0$. Наиболее вероятно, процесс включает стадии (157)–(159) и (29)



В работе [60] показано, что H_2O_2 , возникающий в треках при α -радиолизе, находится в возбужденном состоянии и реагирует с Am(V) быстрее внесенного в раствор H_2O_2 , обеспечивая нулевой порядок по $[\text{Am(V)}]$ на начальном участке при α -радиолизе Am(V) в кислой среде.

Восстановление Am(V) пероксидом водорода ускоряется в присутствии мелкодисперсной платины, нанесенной на силикагель [76].

Восстановление Am(IV). В работе [77] методом импульсного радиолиза была измерена константа скорости реакции (158). Облучали раствор 6 ммоль/л Am(III) при pH 4, насыщенный N_2O и содержащий 1.27 ммоль/л H_2O_2 . Am(IV) исчезает в реакции первого порядка, $k_{158} = 1.4 \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Константы скорости реакции (159) измерены в аэрированных растворах [77]. Видно, что они зависят от pH. Из-за гидролиза Am^{4+} снижается потенциал пары Am(IV)/(III) и, как следствие, уменьшается скорость реакции.

pH	1	2	3.2	4.4
$k_{159} \times 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	6.4	5.8	5.0	2.7

Растворы H_3PO_4 стабилизируют Am(IV), полученный электрохимическим окислением Am(III) на Pt [78–81]. В растворе 2 моль/л H_3PO_4 за 2 ч Am(III) окисляется до Am(VI), в 4–6 моль/л H_3PO_4 образуется смесь Am(IV) и Am(VI), в 10–15 моль/л H_3PO_4 накапливается Am(IV) [80]. В растворах 3–8 моль/л H_3PO_4 Am(IV) большей частью диспропорционирует, в 10–15 моль/л восстанавливается [81]. Убыль описывается уравнением скорости 1-го порядка. В 12 моль/л H_3PO_4 скорость восстановления увеличивается ($\tau_{1/2}$ изменяется от 23 ч до 5 мин) с уменьшением $[\text{Am(IV)}]$ от 2.73 до 0.0357 ммоль/л [79]. Происходящее явление объясняется тем, что при анодном окислении Am(III) происходит также окисление фосфат-ионов, образуется пероксидифосфат. Его гидролиз приводит к появлению H_2O_2 . Количество образующегося H_2O_2 в разных растворах примерно одинаковое, быстро восстанавливается примерно одинаковое количество Am(IV). Но доля восстановленного Am(IV) в единицу времени увеличивается с уменьшением $[\text{Am(IV)}]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены свойства H_2O_2 и его реакции с ионами лантанидов и актинидов. Приведены значения потенциалов пар с участием H_2O_2 в кислых и щелочных растворах. В зависимости от окислительно-го потенциала иона *f*-элемента и pH H_2O_2 проявляет окислительные или восстановительные свойства. Проанализированы кинетика и механизмы реакций H_2O_2 с лантанидами(II–IV) и с актинидами(III–VII) в кислых, карбонатных и щелочных средах. Ионы *f*-элементов(III–VI) образуют пероксидные комплексы. Пероксогруппа занимает либо 1 координационное место (OON), либо 2 (OO). U(VI) и Np(IV) связывают до 3 пероксогрупп. Реакции окисления или восстановления протекают внутримолекулярно. В случае Yb^{2+} , Sm^{2+} , U^{3+} , Ce^{4+} (в растворе кислоты), Pr(IV) и Am(IV) (в слабокислой среде) бимолекулярные константы скорости составляют $10^5\text{--}n \times 10^6$ л/(моль·с), что превышает скорость замещения пероксогруппами молекулы воды в координационной сфере иона *f*-элемента. Поэтому перенос заряда происходит внешнесферно. Координационные сферы оксалата Ce(IV), Tb(IV) с $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, Np(VI) с NO_3^- замедляют перенос заряда между H_2O_2 и ионом *f*-элемента.

Пероксид водорода, возникающий при радиолизе водных растворов, находится некоторое время в возбужденном состоянии, поэтому реагирует активнее, чем H_2O_2 , внесенный извне.

Представляют определенный интерес реакции H_2O_2 с ионами *f*-элементов в сильно комплексообразующих или неводных (органических) средах. Ждут структурных исследований пероксидные комплексы в растворе и твердые соединения пероксидов *f*-элементов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bratsch S.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18. N1. P. 1–21.
2. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. Радиоллиз водных растворов лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1983. 240 с.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1967. Т. 2. С. 244.
4. Шилов В.П., Юсов А.Б., Перминов В.П. // ХВЭ. 1996. Т. 41. № 8. С. 1266–1271.
5. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
6. Чеповой В.И., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19. № 4. С. 478–482.
7. Шилов В.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 299–301.
8. Матюха В.А., Милов В.Б., Крот Н.Н., Перминов П.С. // ЖНХ. 1967. Т. 12. № 12. С. 3331–3336.
9. Шилов В.П. // Координац. химия. 1981. Т. 7. № 11. С. 1654–1658.
10. *Shilov V.P., Fedoseev A.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N11. P. 2511–2515.
11. *Wickleder M.S., Fourest B., Dorhout P.K.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2010. Vol. 1. P. 52–160.
12. *Golub D., Cohen H., Meyerstein D.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. N4. P. 641–644.
13. *Baker B.F., Newton T.W.* // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. N10. P. 1897–1899.
14. *Bhattacharyya P.K., Saini R.D.* // Radiat. Phys. Chem. 1979. Vol. 13. N1/2. P. 57–63.
15. *Elliot A.J., Radamshi S., Pica J.* // Can. J. Chem. 1986. Vol. 64. P. 314.
16. Ананьев А.В., Шилов В.П. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 2. С. 97–107.
17. Гекстра Г., Кац Дж. // Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца: Пер. с англ. под ред. А.В. Николаева. М.: ИЛ, 1955. С. 111–162.
18. Гуревич А.М., Преображенская Л.Д., Комаров Е.В. // ЖНХ. 1957. Т. 2. № 10. С. 2307–2315.
19. *Sullivan J.C., Gordon S., Cohen D., Mulac W., Schmidt K.H.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80. N15. P. 1684.
20. Бессонов А.А., Чарушников И.А., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. С. 66–69.
21. Бессонов А.А., Никонов М.В., Шилов В.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. С. 70–71.
22. *Grenthe I., Drodzdzynski J., Fujino T., Buck E.C., Albrecht-Schmitt T.E., Wolf S.F.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Springer, 2006. Vol. 1. P. 253.
23. *Burns P.C., Kubatko K.-A., Signton G., Fryer B.I., Gagnon J.E., Antonio M.R., Soderholm L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. P. 2135–2139.
24. *Bergener C.S., Sullivan J.C.* // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. N11. P. 2604–2605.
25. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М., Еришов Б.Г. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 209–220.
26. Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К. // Изв. АН СССР. 1982. № 4. С. 940–942.
27. *Dukas E.K., Burney G.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24. N7. P. 899–902.
28. Фейхи Д. // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова, Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 461–518.
29. Ротманов К.В., Андрейчук Н.Н. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 6. С. 512–517.
30. Колтунов В.С., Куликов И.А., Марченко В.И., Милованова А.С. // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 6. С. 833–839.
31. *Yoshida Z., Johnson S.G., Kimura T., Krsul J.R.* // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. P. 699–812.
32. Перминов П.С., Федоров С.Г., Матюха В.А., Милов В.В., Крот Н.Н. // ЖНХ. 1968. Т. 13. С. 473–478.
33. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 3. С. 232–235.
34. Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Гарнов А.Ю., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 3. С. 231–233.
35. *Musicas C.* // J. Radiochem. Radioanal. Lett. 1970. Vol. 4. N6. P. 347–354.
36. Новиков Ю.П., Иванова С.А., Безрогова Е.В., Немодрук А.А. // ЖАХ. 1972. Т. 27. № 8. С. 1512–1516.
37. *Musicas C.* // J. Chim. Phys. Phys. – Chim. Biol. 1974. Vol. 71. N2. P. 197–202.
38. Крот Н.Н., Шуйская Л.Г. // Радиохимия. 1971. Т. 13. № 1. С. 79–83.
39. Шилов В.П. // Радиохимия. 1979. Т. 21. № 3. С. 449–450.
40. Шилов В.П., Юсов А.Б., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 6. С. 512–516.
41. Шилов В.П. // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 10. С. 1915–1917.
42. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // ХВЭ. 1996. Т. 30. № 4. С. 255–258.
43. Шилов В.П., Гоголев А.В., Пикаев А.К. // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 4. С. 311–315.
44. *Zielen A.J., Sullivan J.C., Cohen D., Hindman J.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N21. P. 5632–5635.
45. Справочник химика. М.; Л., 1964. Т. 3. С. 109.
46. Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 3. С. 234–237.

47. Gogolev A.V., Shilov V.P., Pikaev A.K. // *Mendelev Commun.* 1996. P. 127.
48. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // *ХВЭ.* 1998. Т. 32. № 2. С. 101–105.
49. Малкова Н.Н., Матюха В.А., Афонасьева Т.В., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1986. Т. 28. № 3. С. 328–334.
50. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // *Радиохимия.* 1992. Т. 34. № 1. С. 120–125.
51. Конник Р. // *Актиниды* / Под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца: Пер. с англ. под ред. А.В. Николаева. М.: ИЛ, 1955. С. 188–252.
52. Ghosh-Mazumdar A.S., Vandyathan S. // *Radiochim. Acta.* 1973. Vol. 19. № 4. P. 165.
53. Суслов Ю.П., Рамазанов Л.М., Боровинский В.А. // *Радиохимия.* 1981. Т. 23. № 5. С. 721–726.
54. Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // *Радиохимия.* 2018. Т. 60. № 3. С. 211–212.
55. Newton T.W., Hobart D.E., Palmer P.D. // *Radiochim. Acta.* 1986. Vol. 39. N3. P. 139.
56. Bondietti E.A., Trabalka J.R. // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1980. Vol. 42. N3. P. 169–176.
57. Delegard C.H. // *Radiochim. Acta.* 1987. Vol. 41. N1. P. 11–21.
58. Musicas C. // *J. Radiochem. Radioanal. Lett.* 1971. Vol. 7. N5–6. P. 375–379.
59. Lesigne B. // *Rapp. CEA.* 1967. N3168. P. 34.
60. Шилов В.П., Федосеев А.М., Гоголев А.В. // *Радиохимия.* 2012. Т. 54. № 5. С. 419–421.
61. Nash K., Noom M.E., Fried S. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1980. Vol. 16. N1. P. 33–35.
62. Newton T.W. // *Advances in Plutonium Chemistry 1967–2000.* La Grande Park, Illinois, USA: Am. Nucl. Soc., 2002. Ch. 3. P. 24.
63. Ghosh-Mazumdar A.S., Natarajan P.R., Vandyathan S. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32. N10. P. 3363–3367.
64. Ekstrom A., McLaren A. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. Vol. 34. N3. P. 1009–1016.
65. Колтунов В.С., Куликов И.А., Керманова Н.М., Никушова Л.К. // *Радиохимия.* 1981. Т. 23. № 3. С. 462–465.
66. Комков Ю.А., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1970. Т. 12. № 2. С. 227–232.
67. Ананьев А.В., Шилов В.П. // *Радиохимия.* 2008. Т. 50. № 2. С. 110–111.
68. Шилов В.П., Гоголев А.В., Пикаев А.К. // *ХВЭ.* 1998. Т. 32. № 5. С. 395–396.
69. Шилов В.П., Буданцева Н.А. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. № 6. С. 546–549.
70. Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К. // *ХВЭ.* 1997. Т. 31. № 1. С. 129–132.
71. Bujs K., Louwrier K.P. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28. N10. P. 2463–2464.
72. Шилов В.П., Николаевский В.Б., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1995. Т. 37. № 1. С. 32.
73. Woods M., Cain A., Sullivan J.C. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36. N11. P. 2605–2607.
74. Зайцев А.А., Косяков В.Н., Рыков А.Г., Соболев Ю.П., Яковлев Г.Н. // *Радиохимия.* 1960. Т. 2. № 3. С. 348–350.
75. Шульц У., Пеннеман Р. // *Химия актиноидов* / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 407–488.
76. Тананаев И.Г., Шилов В.П., Крот Н.Н. // *Радиохимия.* 1986. Т. 28, № 1. С. 92–94.
77. Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И. // *ДАН СССР.* 1977. Т. 232. № 2. С. 387–390.
78. Yanir E., Givon M., Marcus Y. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1969. Vol. 5. N5. P. 369–372.
79. Мясоедов Б.Ф., Лебедев И.А., Михайлов В.М. // *ДАН СССР.* 1973. Т. 211. № 6. С. 1351–1353.
80. Myasoedov B.F., Milyukova M.S., Lebedev I.A., Litvina M.N., Frenkel V. Ya. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. Vol. 37. N6. P. 1475–1478.
81. Лебедев И.А., Милукова М.С., Френкель В.Я., Литвина М.Н., Мясоедов Б.Ф., Михайлов В.М. // *Радиохимия.* 1976. Т. 18. № 4. С. 652–658.

Hydrogen Peroxide in the Chemistry of *f*-Elements

V. P. Shilov*, A. M. Fedoseev**, and B. F. Myasoedov***

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, kopr. 4, Moscow, 119071 Russia*

*e-mail: *ShilovV@ipc.rssi.ru, **A.Fedosseev@gmail.com, ***Bfmyas@mail.ru*

Received January 22, 2024; revised April 1, 2024; accepted April 8, 2024

The properties of H_2O_2 and its reactions with lanthanide and actinide ions are considered. The potential values of pairs involving H_2O_2 in acidic and alkaline solutions are given. Depending on the oxidative potential of the *f*-element ion and pH, H_2O_2 exhibits oxidizing or reducing properties. The kinetics and mechanisms of reactions of H_2O_2 with lanthanides(II–IV) and with actinides(III–VII) in acidic, carbonate, and alkaline media have been analyzed. Ions of *f*-elements(III–VI) form peroxide complexes. The peroxo group occupies either one (OOH) or two (OO) coordination sites. U(VI), Np(IV) binds up to 3 peroxo groups. Oxidation or reduction reactions occur intramolecularly. In the case of Yb^{2+} , Sm^{2+} , U^{3+} , Ce^{4+} (in an acid solution), Pr(IV) and Am(IV) (in a weakly acidic medium), the bimolecular rate constants are 10^5 – $n \times 10^6$ L/(mol s), which exceeds the rate of ligand exchange in the coordination sphere of the *f*-element ion. Therefore, charge transfer occurs in the outer sphere. Coordination spheres of Ce(IV) oxalate, Tb(IV) with $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, and Np(VI) with Nslow down the charge transfer between H_2O_2 and the *f*-element ion. H_2O_2 arising during the radiolysis of aqueous solutions is in an excited state and is more active than H_2O_2 introduced from the outside. Of particular interest are the reactions of H_2O_2 with ions of *f*-elements in strongly complexing or nonaqueous (organic) media, as well as structural studies of solid compounds of peroxides of *f*-elements.

Keywords: hydrogen peroxide, aqueous solutions, lanthanides, actinides, redox reactions, kinetics, reaction mechanisms