3. СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ

Плутоний - очень тяжелый серебристый металл, блестящий подобно никелю. Крайне электроотрицательный, химически активный элемент, гораздо в большей степени, чем уран. Он быстро тускнеет, образую радужную пленку, вначале светло-жёлтую, со временем переходящую в тёмно-пурпурную. Если окисление довольно велико, на его поверхности появляется оливково-зеленый порошок оксида (PuO_2).

Плутоний имеет множество специфических свойств. Он обладает самой низкой теплопроводностью изо всех металлов, самой низкой электропроводностью (лишь марганец составляет ему конкуренцию). В своей жидкой фазе это самый вязкий металл. Имеет шесть кристаллических модификаций. При изменении температуры плутоний подвергается самым сильным и неестественным изменениям плотности (аллотропные превращения). Вследствие своей радиоактивности, плутоний теплый на ощупь. Большой кусок плутония в термоизолированной оболочке разогревается до температуры, превышающей температуру кипения воды.

Рис. 7. Свечение блока $^{238}PuO_2$ (Самонагрев).

Плутоний(Pu)	
Атомный номер	94
Внешний вид	
Свойства атома	
Атомная масса (молярная масса)	244,0642 а.е.м. (г/моль)
Радиус атома	151 пм
Энергия ионизации (первый электрон)	491,9(5,10) кДж/моль (эВ)
Электронная конфигурация	[Rn] $5f^6$ $7s^2$
Химические свойства	
Ковалентный радиус	n/a пм
Радиус иона	(+4e) 93 (+3e) 108 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	1,28
Электродный потенциал	$Pu \leftarrow Pu^{4+}$ -1,25В $Pu \leftarrow Pu^{3+}$ -2,0В $Pu \leftarrow Pu^{2+}$ -1,2В
Степени окисления	6, 5, 4, 3
Термодинамические свойства	
Плотность	19,84 г/см³
Удельная теплоёмкость	n/a Дж/(К·моль)
Теплопроводность	(6,7) Вт/(м·К)
Температура плавления	914 К
Теплота плавления	2,8 кДж/моль
Температура кипения	3505 К
Теплота испарения	343,5 кДж/моль
Кристаллическая решётка	
Структура решётки	моноклинная

Конфигурация внешних электронных оболочек атома $5s^2\ 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$; степень окисления от +2 до 7, наиболее устойчива + 4; электротрицательность по Полингу 1,2; атомный радиус 0,160 нм, ионные радиусы Pu^{3+}, Pu^{4+}, Pu^{5+} и Pu^{6+} соотв. 0,0974, 0,0896, 0,087 и 0,081 нм.

Атомный вес плутония, как и всякого другого элемента, зависит от его изотопного состава, который для металла, полученного в реакторе, является функцией характеристик режима работы реактора. Образующиеся в результате ядерных реакций с нейтронами, атомы ^{239}Pu, оставаясь в реакторе, подвергаются дальнейшей бомбардировке нейтронами, превращающими часть их в ^{240}Pu, а часть последнего - в ^{241}Pu или высшие изотопы. В уране, облученном нейтронами, могут быть обнаружены изотопы плутония с массами: 236, 238, 239, 240, 241, 242 и 243. Практически заметно влияют на атомный вес лишь ^{239}Pu, ^{240}Pu и ^{241}Pu, которые содержатся в реакторном плутонии в достаточных для этого количествах. Так, в первоначальных экспериментах по облучению плутония в реакторе было найдено, что образец, облученный интегральной дозой $8\text{-}10^{18}$ н/см^2, содержит 95,37 ат.% ^{239}Pu, 4,43 ат.% ^{240}Pu и 0,20 ат.% ^{241}Pu. Атомный вес плутония для этого образца равен 239,19 по физической шкале и 239,11 по химической шкале атомных весов. Изотопный состав извлечённого из реактора плутония немного изменяется со временем, но это изменение сказывается заметно на атомном весе только в присутствии значительного количества ^{241}Pu (период полураспада 13 лет).

Поскольку плутоний играет важную роль в качестве ядерного горючего, препаративная химия этого элемента хорошо изучена и синтезировано большое число его соединений. Для изучения его свойств пригодны радионуклиды, указанные в **Табл. .**

Плутоний существует в четырех валентных состояниях: (111), (IV), (V), (VI). Имеется несколько соединений, например PuS, в которых валентное состояние плутонии равно (II), однако считается, что связь в этих соединениях главным образом металлическая. Различные валентности плутония возникают вследствие близости электронных энергетических уровней. Электроны с внутренней оболочки 5f легко переходят на оболочку валентных электронов. Положение плутония в периодической таблице спорно из-за сложности его электронной структуры, а также структур соседних элементов. Однако общепринято, что плутоний является членом ряда элементов с 5f-оболочкой, в каком-то смысле аналогичного ряду редкоземельных элементов с 4f-оболочкой, но элемент, с которого начинается ряд с 5f-оболочкой, пока неизвестен.

Табл. 7. Изотопы плутония, на которых изучают его химические свойства.

Нуклид	Период полураспада	Излучение	Удельная активность	
			Ки/г	расп./(мин·мкг)
^{238}Pu	87,74 г	$\alpha(\gamma)$	$1,71\cdot10^{1}$	$3,80\cdot10^{7}$
^{239}Pu	24113 г	$\alpha(\gamma)$	$6,13\cdot10^{-2}$	$1,36\cdot10^{5}$
^{240}Pu	$6,57\cdot10^{3}$ г	$\alpha(\gamma)$	$2,28\cdot10^{-1}$	$5,06\cdot10^{5}$
^{241}Pu	14,6 г	$\beta(\alpha)$	$9,96\cdot10^{1}$	$2,2\cdot10^{8}$
^{242}Pu	$3,75\cdot10^{5}$ г	α	$3,82\cdot10^{-3}$	$8,48\cdot10^{3}$
^{244}Pu	$8,1\cdot10^{7}$ г	α	$1,71\cdot10^{-5}$	$3,93\cdot10^{-1}$

Табл. 8. Физические свойства плутония.

Порядковый номер	94
Масса изотопа плутония-239	
Физическая шкала	239,13
Химическая шкала	239,06
Вычисленный атомный вес плутония, облученного в реакторе (доза $8 \cdot 10^{19}$ *нейтр/см*^{2}, химическая шкала)	239,11
Температура плавления, °C	639,5±2
Температура кипения, °C	3235±19
Давление пара при 1120—1520°	$\lg P_{мм\ рт.\ ст.} = -(17\,587 \pm 73)/(t + 273{,}18) + 7{,}895 \pm 0{,}047$
Средняя теплота испарения при 1120—1520°, *ккал/г-атом*	80,46±0,34
Поверхностное натяжение расплавленного металла при 640°, *дн/см*	437—475 490—580
Теплоты превращения, *кал/г-атом*	
$\alpha \to \beta$	$\Delta H = 958 \pm 10$
$\beta \to \gamma$	$\Delta H = 140 \pm 15$
$\gamma \to \delta$	$\Delta H = 156 \pm 5$
$\delta \to \delta'$	$\Delta H = 17 \pm 10$
$\delta' \to \varepsilon$	$\Delta H = 470 \pm 10$
Теплота плавления $\varepsilon \to$ жидкость, *кал/г-атом*	$\Delta H = 480—530$ $\Delta H = 760 \pm 115$ $\Delta H = 940 \pm 150$
Удельная теплоемкость c_p, *кал/г-атом·град*	
25°	α 8,1
160°	β 9,9
280°	γ 11,0
350°	δ 10,9
455°	δ′ 13,2
500°	ε 10,4

Компактный плутоний медленно окисляется на воздухе, порошок и стружка пироморфны, быстро коррозирует даже в присутствии незначительной влажности. Странно, но он покрывается ржавчиной в атмосфере инертного газа с парами воды гораздо быстрее, чем на сухом воздухе или в чистом кислороде. Причина этого - прямое действие кислорода формирует на поверхности плутония слой оксида, мешающий дальнейшему окислению. Воздействие с влагой даёт рыхлую смесь из оксида и гидроксида. Для предотвращения оксидирования и коррозии требуется сушильная печь. При нагревании на воздухе быстро окисляется, а при 300° самовозгорается.

При повышенных температурах все обычные газы реагируют с металлическим плутонием. Он взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, образуя галогениды, с водородом – гидриды, с углеродом – карбид, с азотом реагирует при 250° с образованием нитрида, при действии аммиака также даёт нитриды. Восстанавливает CO_2 до CO или C, при этом образуется карбид. Взаимодействует с газообразными соединениями серы. При нагревании плутония в присутствии водорода, углерода азота, кислорода, фосфора, мышьяка, фтора, кремния, теллура возникают твёрдые нерастворимые соединения. При избытке паров воды образуется PuO_2, а при недостатке - смесь PuO_2 и гидрида плутония. Диоксид плутония, полученный при низких температурах, легко растворяется в концентрированной соляной, HBr и H_3PO_4, йодистовородной и хлорной кислотах, пассивируется концентрированной HNO_3, CH_3COOH и H_2SO_4. Напротив, прокалённый диоксид плутония трудно растворим.

Плутоний образует устойчивые соединения со всеми неметаллами, за исключением редких газов. Большинство простых неорганических соединений плутонии довольно устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями других металлов. Так, в качестве огнеупора для расплавленного плутония пригодны оксиды лишь немногих других металлов, и восстановление соединении плутония до металла достигается с помощью ограниченного числа сильных восстановителей. Почти все соединения плутония могут быть переведены в двуокись PuO_2 прокаливанием на воздухе при 1000°.

Плутоний медленно реагирует с водой. Он легко растворяется в концентрированной соляной кислоте, 85%-ной фосфорной, йодистоводородной, хлорной и концентрированной хлоруксусной кислотах с выделением водорода и образованием иона Pu^{3+}. Разбавленная серная кислота растворяет плутоний медленно, а концентрированная серная и азотная кислота его пассивируют и реагируют с ним с большим трудом. Разбавленные кислоты растворяют металл, но при этом остается нерастворимый осадок, состоящий из полимеров гидроокиси плутония или гидратированных оксидов. Щелочи на металлический плутоний не действуют. Двойные соли, образуемые фторидами плутония с щёлочными металлами, нерастворимы в воде.

Плутониевые соли легко гидролизируются при контакте с нейтральными или щёлочными растворами, создавая нерастворимый гидрооксид плутония. Концентрированные растворы плутония нестабильны, из-за радиолитического разложения, ведущего к выпадению осадка.

Рис. 7. Самовозгорание плутония на воздухе со свечением, подобным красным угольками, тлеющим в золе.

В растворе и кристаллическом состоянии чаще всего встречаются валентные состояния плутония (III) и (IV). Однако при работе с водными растворами необходимо принимать меры предосторожности, чтобы плутоний присутствовал лишь в одном валентном состоянии, так как в равновесии могут сосуществовать все четыре валентных состояния. Это объясняется диспропорционированием средних состояний окисления плутония, которое не доходит до конца из-за близости окислительно-восстановительных потенциалов различных ионных пар плутония. Наиболее стабильны ионы плутония с зарядом 4+. Валентное состояние (V) относительно нестабильно, и Pu(V) имеет тенденцию диспропорционнровать на Pu(lV) и Pu(Vl). Валентное состояние (VI) характерно для сильно окисляющих водных растворов, и ему отвечает ион плутонила PuO_2^{2+}; в твердом состоянии были получены лишь немногие соединения Pu(VI), например PuF_6. Ионы плутония, с зарядами 3+ и 4+ существуют в водных растворах в отсутствие гидролиза и комплексообразования в виде сильно гидратированных катионов. Пятивалентные и шестивалентные ионы в кислых растворах представляют собой кислородсодержащие катионы типа MO_2^+ и MO_2^{2+} и обладают линейной структурой.

Степеням окисления плутония (III, IV, V и VI), которым соответствуют следующие ионные состояния в кислых растворах: Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^{2+} и PuO_5^{3-}. Ввиду близости потенциалов окисления ионов плутония друг к другу в растворах могут одновременно существовать в равновесии ионы плутония с разными степенями окисления (единственный подобный случай в химии). Кроме того, наблюдается диспропорционирование PuIV и PuV по схемам:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \Leftrightarrow PuO_2^{2+} + 2Pu^{3+} + 4H^+$$

$$3PuO_2^{+} + 4H^+ \rightarrow 2PuO_2^{2+} + Pu^{3+} + 2H_2O$$

Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации плутония и температуры.

Растворы Pu^{3+} имеют сине-фиолетовую окраску. По своим свойствам Pu^{3+} близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроксисд, фторид, фосфат и оксалат. Pu^{IV} является наиболее устойчивым состоянием плутония в водных растворах. Pu^{IV} весьма склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной и уксусной кислотами. Так, в концентрированной азотной кислоте Pu^{IV} образует комплексы $Pu(NO_3)_5^-$ и $Pu(NO_3)_6^{2-}$. В водных растворах Pu^{IV} легко гидролизуется. Гидроксид плутония (зеленого цвета) склонен к полимеризации. Нерастворимы фторид, гидроксид, оксалат, иодат Pu^{IV}. Микроколичества Pu^{IV} хорошо соосаждаются с нерастворимыми гидроксидами, фторидом лантана, иодатами Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. Pu(IV) образуют двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^+. Pu(V) может быть получен в 0,2 М растворе HNO_3 при смешении растворов PuIII и PuVI. Из солей Pu^{VI} интерес представляют натрийплутонилацет $NaPuO_2(C_2H_3O_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $NH_4PuO_2(C_2H_3O_2)$, которые сходны по структуре с соответствующими соединениями U, Np и Am.

Как Pu^{IV}, так и Pu^{VI} способны хорошо экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон и др. Неполярными органическими растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, например, с α-теноилтрифторацетоном, β-дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов Pu^{IV} с α-теноилтрифторацетон (ТТА) позволяет провести очистку плутония от большинства примесей, включая актинидные и редкоземельные элементы.

С щёлочными металлами плутоний в твёрдом состоянии не взаимодействует. Для большинства соединений щёлочные металлы являются активными восстановителями. Установлено, что с медью плутоний образует ряд соединений: $PuCu_4$ и $PuCu_6$. Из щелочноземельных металлов плутоний образует химические соединения с бериллием и магнием; с остальными элементами в твердом состоянии плутоний не

взаимодействует. В системе плутоний - бериллий существует одно химическое соединение состава $PuBe_{13}$, обладающее кубической структурой типа $NaZn_{13}$. Температура плавления соединения около 1700°. Сплавы Pu с Be обладают нейтронным излучением, интенсивность которого $67 \cdot 10^6$ н/кг·с.

С элементами III-группы плутоний образует области твёрдых растворов на основе ε и δ-фаз, причём растворимость элементов зависит от порядкого номера, изменяясь, например, для δ-фазы от 13,6 атомн.% в системе плутоний-алюминий до 3% в системе плутоний-таллий. Типичным примером является система плутоний-алюминий, которая характеризуется наличием пяти химических соединений: Pu_3Al, PuAl, $PuAl_2$, $PuAl_3$, $PuAl_4$. Сплавы плутония с алюминием - слабые излучатели нейтронов. С индием и таллием, имеющими значительно больший атомный радиус, чем алюминий, количество химических соединений уменьшается. С элементами IV- группы – кремнием, германием, оловом и свинцом – плутоний образует ряд химических соединений, однако способность к образованию химических соединений понижается с увеличением атомного номера элемента. Плутоний взаимодействует с висмутом – элементом V- группы, с переходными элементами IV-группы – титаном, цирконием и гафнием – плутоний образует твёрдые растворы на основе решёток ε и δ-фаз.

С торием и ураном плутоний образует области твёрдых растворов. Такой характер взаимодействия является следствием близкой химической природы металлов, принадлежащих к группе 5f-элементов и обладающих сходным строением внешней части электронного облака. Основным соединением является Pu_2Th. С ураном плутоний образует широкие области твёрдых растворов.

Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений плутония с Al, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag. Соединение $PuBe_{13}$ является источником нейтронов с интенсивностью $6{,}7 \cdot 10^7$ нейтр/сек·кг.