

5. СОЕДИНЕНИЯ ПЛУТОНИЯ

5.1 Интерметаллические соединения и сплавы

В зарядах атомных бомб чистый плутоний не применяется. Обычно используются сплавы плутония с другими металлами, например, галлием, небольшое количество которого увеличивает стабильность дельта-фазы, и, тем самым, упрощает обработку плутония. Для того чтобы получить симметричную кубическую структуру плутония при комнатной температуре ученые, работавшие над Манхэттенским проектом, эмпирическим путем пришли к необходимости образования сплава плутония с небольшим количеством галлия, позволяющего получить поддающиеся технологической обработке таблетки плутония. Вместе с тем, природа взаимодействия двух химических элементов оставалась непонятной. 60 лет. Не было ясного объяснения, почему галлий преобразует низкосимметричную структуру плутония в кубическую. Только в 2007 выяснилось, что в чистом плутонии связи между атомами очень неравномерны, чем вызвана склонность металла принимать низкосимметричную структуру. Однако когда атомы галлия помещаются в атомную решетку плутония, они делают атомные связи более однородными, создавая высокосимметричную кубическую решетку. Галлий уравнивает атомные связи в плутонии, стабилизируя кубическую структуру при комнатной температуре.

Попутно заметим, что в оружии, основанном на цепной реакции деления, ударная волна, сжимающая плутониевый заряд, вызывает переход плутония из дельта-фазы в более плотную α -фазу, тем самым существенно облегчая достижение сверхкритичности.

По сплавляемости плутоний напоминает и уран и редкоземельные металлы, хотя во многих отношениях этот параметр заметно отличен и от того и от других. Плутоний в расплавленном и твердом состояниях полностью не смешивается ни с одним щелочным металлом. Тоже справедливо для щелочноземельных металлов - кальция, стронция и бария, но в расплавленном магнии растворяется до 15 ат.% плутония. В системе плутоний-бериллий имеется область несмешиваемости в расплавленном состоянии (как и в системе с ураном), но она очень узкая и лежит рядом с богатой бериллием областью соединения $PuBe_3$. При реакции в твердом состоянии с магнием плутоний образует два соединения. С редкоземельными металлами плутоний взаимодействует следующим образом: с лантаном имеется большая область несмешиваемости в расплавленном состоянии, но он полностью смешивается в расплавленном состоянии с церием, празеодимом, неодимом и со всеми актинидами (торий, уран, нептуний). Плутоний (особенно δ -фаза) образует довольно широкие области твердых растворов с редкоземельными металлами, но между ними не образуются соединений. Всё же с актинидами образуется одно соединение (с торием) и два промежуточных твердых раствора с ураном с широкой областью гомогенности. Плутоний полностью растворим в твердом состоянии в уране и нептунии. Из лантанидов и актинидов лишь добавки нептуния снижают температуру плавления плутония более чем на 30° . В системе плутоний – цирконий соединения образуются при реакции в твердом состоянии. Титан, цирконий и гафний, так же как и РЗЭ, образуют значительные области растворения в плутонии. Ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден и вольфрам не образуют соединений с плутонием; марганец и рений образуют по одному соединению; железо, рутений и осмий образуют соответственно два, пять и четыре соединения, а кобальт и никель - по шесть соединений. Переходные металлы V и VI групп способствуют небольшому эвтектическому понижению температуры; марганец, рутений и осмий образуют эвтектики на 115-145 ниже температуры плавления плутония, равной 640° ; железо, кобальт и никель образуют эвтектики при температурах на $175-232^\circ$ ниже 640° . В системах плутоний-железо и плутоний-кобальт встречается замечательное явление - ретроградное плавление. Тенденция к образованию эвтектических видов диаграмм состояния сохраняется, но в меньшей степени, в двойных системах плутония с металлами побочной подгруппы I группы. Так, богатая плутонием эвтектическая смесь с медью плавится при 625° , а эвтектика плутоний-золото имеет состав и температуру плавления, близкие к значениям для чистого плутония. Серебро не смешивается с плутонием в расплавленном состоянии, но образует с плутонием одно или несколько соединений, как медь и золото.

Плутоний образует соединения со всеми металлами и металлоидами побочных подгрупп. Температуры плавления этих соединений значительно выше, чем температуры плавления компонентов соответствующих двойных систем. Поэтому кривые ликвидуса имеют резкий подъем вблизи краев диаграмм состояния с малым снижением температуры плавления в эвтектике. Это характерно для всех сплавов с участием лантанидных и актинидных металлов. Растворимость в твердом состоянии в двойных сплавах плутония с металлами побочных подгрупп очень ограничена; исключением являются твердые растворы с алюминием. Твердые растворы, содержащие несколько атомных процентов второго компонента, экспериментально установлены для цинка, алюминия и большинства элементов IIIb группы. Большинство твердых растворов плутония (включая также твердые растворы с РЗЭ и металлами IVa группы) устойчивы при комнатной температуре или могут быть удержаны при комнатной температуре быстрым охлаждением из областей их устойчивости при высоких температурах.

Табл. 16. Двойные соединения плутония.

Металл	Соединение	Металл	Соединение	Мет. алл	Соединение
Cu	PuCu ₂ , PuCu ₄ , PuCu ₆ , PuCu [*] , PuCu ₃ , PuCu ₇ [*]	C	PuC, Pu ₂ C ₃	Bi	PuBi, PuBi ₂
				Te	PuTe
		Si	Pu ₃ Si ₂ , PuSi, Pu ₂ Si ₃ , PuSi ₂ , Pu ₆ Si ₃ [*]	Mn	PuMn ₂
				Fe	Pu ₆ Fe, PuFe ₂
Ag	PuAg ₃	Ge	Pu ₂ Ge ₃ , PuGe ₂ , PuGe ₃	Co	Pu ₆ Co, Pu ₃ Co, Pu ₂ Co, PuCo ₂ , PuCo ₃ , Pu ₂ Co ₁₇
Be	PuBe ₁₃			Ni	PuNi, PuNi ₂ , PuNi ₃ , PuNi ₄ , PuNi ₅ , Pu ₂ Ni ₁₇
Mg	PuMg [*] , PuMg ₂ [*]				
Hg	PuHg ₃ , PuHg ₄	Pb	PuPb ₃	Os	Pu ₅ Os ₃ , PuOs ₂
Al	Pu ₃ Al, PuAl, PuAl ₂ , PuAl ₃ , PuAl ₄	Zr	Pu ₆ Zr, Pu _x Zr (x > 3), PuZr ₂	Th	Pu ₂ Th
In	Pu ₃ In, PuIn ₃	P	PuP		
Tl	Pu ₃ Tl, PuTl ₃	As	PuAs		

Характер взаимодействия плутония с другими элементами определяется его структурой и физико-химическими свойствами, которые существенно отличаются от структуры и свойств обычных металлов. Известно значительное число двойных и тройных систем плутония со многими металлами периодической системы. В **Табл. 16** представлены некоторые двойные соединения плутония с различными металлами.

Рис. 14. Атомные диаметры металлов.

Как видно из **Табл. 16**, плутоний обладает сильной тенденцией к образованию интерметаллических соединений. Кроме этого, плутоний образует также твердые растворы со многими металлами. На **Рис. 14** представлены атомные диаметры металлов. Согласно правилу Юм-Розери, металлы, отличающиеся от плутония атомными диаметрами не более чем на 15% (на **Рис. 14** область между двумя горизонталями), способны образовать с ним твердые растворы. Среди этих металлов находятся и Zr, Hf, Ta, Nb, Ti, W и Mo. Из этого следует, что довольно трудно найти материалы, в которых можно работать с жидким плутонием. Однако

указанные металлы можно использовать в контакте с плутонием в течение сравнительно длительного времени при температурах, близких к температуре плавления плутония, так как скорости диффузии плутония в металлах и самих металлов в плутонии небольшие. Наиболее устойчивы к плутонию вольфрам и тантал.

Сплавы могут быть приготовлены либо путем непосредственного взаимодействия элементов, как например, в системе плутоний - серебро, либо различными химическими методами. Сплавы плутония с алюминием и бериллием получают путем восстановления трифторида плутония соответствующим металлом. Сплавы плутония с Mn, Fe, Co и Ni получают нагреванием смеси PuF₃ с порошком соответствующего металла в парах лития при температуре 950°. Известны также некоторые тройные сплавы плутония (U-Pu-Mo, Pu-Se-Co и др.), имеющие практическое применение.

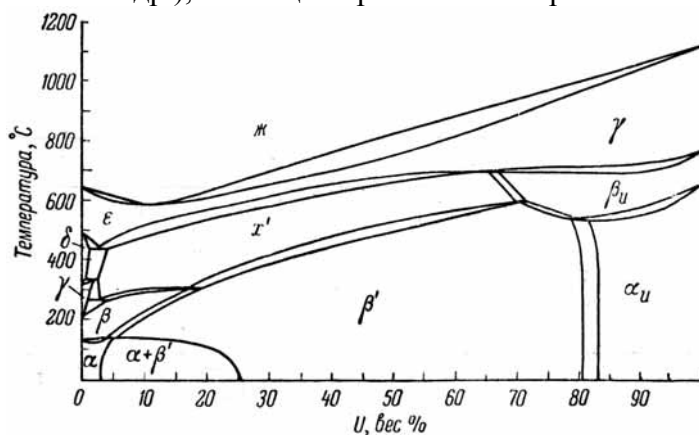
**Рис. 15.** Диаграмма состояния плутоний-уран.

Диаграмма состояния плутоний-уран (**Рис. 5**) демонстрирует, что ε -фаза плутония и γ -фаза урана образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. С ураном плутоний образует широкие области твёрдых растворов как на основе отдельных модификаций, так и на основе новых фаз.

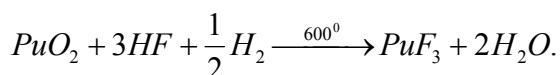
Свойства некоторых сплавов плутония мы подробнее рассмотрим в главах, посвящённых производству металлического плутония, его металлургии и изготовлению из него деталей ядерного заряда.

5.2 Гидриды и дейтериды плутония

Металлический плутоний быстро реагирует с водородом при температуре 150-200° с образованием гидридов плутония. Это взаимодействие протекает с заметной скоростью, особенно с тонко раздробленным металлом. Обычно образуется гидрид состава PuH_{2+x} ($x=0 - 0,7$) – чёрные кристаллы с кубической гранецентрированной решёткой. При избытке H_2 образуется тригидрид PuH_3 – черные кристаллы с гексагональной решеткой ($a = 0,378$ нм, $c = 0,676$ нм, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$); $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -193,2$ кДж/моль. Для дигирида PuH_2 $\Delta H^\circ_{\text{обр}} = -156,7$ кДж/моль (923K); уравнение температурной зависимости давления разложения: $\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 10,01 - 8156/T$ (400-800 K); выше 400° в вакууме разлагается с образованием мелкодисперсного плутония; на воздухе быстро окисляется при 150°; разлагается соляной и серной кислотами. Его используют в качестве исходного вещества для синтеза других соединений Pu. Упругость паров смеси гидридов низка при температурах вплоть до 500°, а сами соединения остаются стабильными в атмосфере водорода при давлении 1 атм и температуре 1000°. При высоких температурах гидрид разлагается с выделением водорода и тонко раздробленного металла. Упругость диссоциации дейтерида плутония больше, чем гидрида.

5.3 Галогениды и оксигалогениды плутония

Трифторид плутония PuF_3 получается при взаимодействии смеси фтористого водорода с водородом с диоксидом плутония при 660°:



Вместо диоксида плутония в качестве исходного материала можно брать различные соединения трёх- и четырёхвалентного плутония.

Тетрафторид плутония не растворим в воде, и может быть получен осаждением плавиковой кислоты из водных растворов солей трёхвалентного плутония. Гидратированный трифторид плутония содержит более одной молекулы воды. Безводный PuF_3 получают нагреванием гидратированной соли в токе газообразного фтористого водорода при 200-300°.

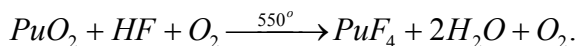
Табл. 17. Характеристика соединений плутония

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			Плотн., г/см ³	Т. пл., 0С	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ кДж/моль
			a, нм	b, нм	c, нм			
PuO_2	Оливково-зеленый	Кубич.	0,5396	—	—	11,44	2390	-1055,03
PuF_6	Желтовато-коричневый	Ромбич.	—	—	—	—	51,59	-1857
PuF_4	Розовый	Моноклинная	1,259	1,055	0,826	7,0	1037	-1833
PuF_3	Фиолетовый	Гексаген.	0,408	—	0,724	9,32	1426	-1562,2(0 K)
PuCl_3	Изумрудно-зеленый	Гексаген.	0,738	—	0,4238	5,70	765	-960,3
PuBr_3	Зеленый	Ромбич.	1,262	0,409	0,913	6,69	681	-741,2
PuI_3	Светло-зеленый	Ромбич.	1,40	0,429	0,990	6,93	770	-541,8
PuOF	Металлич. блеск	Тетрагон.	0,570	—	—	9,76	>1635	—
PuOCl	Сине-зеленый	Тетрагон.	0,400	—	0,677	8,81	—	-927,1
PuOBr	Темно-зеленый	Тетрагон.	0,401	—	0,7556	9,07	—	-871,5
PuOI	Зеленый	Тетрагон.	0,403	—	0,9151	8,46	—	-794,2
PuS	Золотисто-бронзовый	Кубич.	0,553	—	—	10,60	2350	-364,0
$\text{Pu}_2\text{S}_3\text{-Pu}_3\text{S}_4$	Черный	Кубич.	0,845	—	—	8,41-9,28	1725	—
$\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$	Металлич. блеск	Гексаген.	0,392	—	0,676	9,95	—	—
PuP	Темно-серый	Кубич.	0,566	—	—	9,87	2600	—
PuSi	—	Ромбич.	0,5727	0,793 3	0,3847	10,15	1578	—
Pu_2Si_3	Серебристо-серый	Ромбич.	0,3816	0,105	0,409	8,77	1770	—
PuSi_2	Серебристый	Тетрагон.	0,396	—	1,372	9,08	1640	-836

Трифторид плутония – вещество меняющегося цвета, от пурпурного до чёрного, точка плавления 1425°, плотность 9,32 г/см³; PuF_3 изоморфен с LaF_3 и кристаллизуется по типу этого соединения. Он не растворим в разбавленных кислотах, однако может быть растворён в растворах четырёхвалентного церия, циркония или других ионов, образующих устойчивые комплексы с ионами фтора или в плавиковой кислоте с

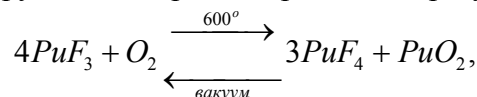
добавкой соляной кислоты, насыщенного сернистым газом. Трифторид плутония превращают в гидроксид обменным взаимодействием с едким кали или натром.

Тетрафторид плутония PuF_4 образуется при действии фтористого водорода на диоксид плутония в присутствии кислорода при 550° по реакции:



PuF_4 можно получить при обработке PuF_3 фтором при 300° или при нагреве солей плутония (III) или плутония (IV) и токе фтористого водорода. Из водных растворов четырёхвалентного плутония тетрафторид плутония осаждается плавиковой кислотой в виде розового осадка состава $2\text{PuF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тетрафторид плутония практически полностью соосаждается с LaF_3 . Он устойчив в кислороде при 600° .

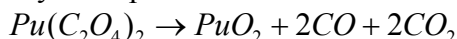
Трифторид плутония реагирует с кислородом при 600° , образуя тетрафторид плутония:



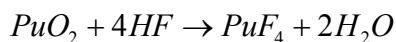
который в вакууме при температуре $900 - 1000^\circ$ разлагается с образованием PuF_3

При нагревании на воздухе до 400° тетрафторид плутония превращается в диоксид.

Фторид плутония (IV) PuF_4 получают разложением оксалата плутония



или по реакции



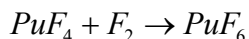
Тетрафторид плутония – вещество коричневого цвета, моноклинной сингонии. PuF_4 изоморфен с тетрафторидом циркония, гафния, тория, урана, нептуния и церия. Точка плавления 1037° , теплота образования -424 ккал·моль $^{-1}$. Он трудно растворим в воде, но легко растворяется в водных растворах в присутствии солей четырёхвалентного церия, трёхвалентного железа, трёхвалентного алюминия или ионов, образующих с ионами фтора устойчивые комплексы. $\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, получаемой при осаждении четырёхвалентного плутония плавиковой кислотой, дегидратируется при нагревании до 350° в токе фтористого водорода.

Табл. 18. Кристаллическая структура и физические свойства гидридов, оксидов, сульфидов, теллуридов, фосфидов, нитридов, карбидов и силицидов плутония.

Соединение	Цвет	Точка плавления, °C	Кристаллическая структура					Плотность г/см³
			симметрия	пространственная группа	параметры решетки, Å			
					a	b	c	
PuH₂ .	Черный.	—	Кубическая.	<i>Fm 3m</i>	5.395	—	—	10.40
PuH₂.₇ .	—	—	То же.	<i>Fm 3m</i>	5.34	—	—	—
PuH₃ .	Черный.	—	Гексагональная.	<i>P6₃/mmc</i>	3.78	—	6.76	9.61
PuO . .	—	—	Кубическая.	<i>Fm 3m</i>	4.96	—	—	13.9
Pu₂O₃ .	—	—	Гексагональная.	<i>P 3m1</i>	3.841	—	5.958	11.47
PuO₂ . .	От желто-зеленого до коричневого.	~1750	Кубическая.	<i>Fm 3m</i>	5.3960	—	—	11.46
PuS . .	—	—	То же.	—	5.536	—	—	10.60
Pu₂S₃— —Pu₃S₄	—	—	»	<i>I 43d</i>	8.455	—	—	—
Pu₂O₂S .	—	—	Гексагональная.	<i>C 3m</i>	3.927	—	6.769	9.95
PuTe . .	—	—	Кубическая.	<i>Fm 3m</i>	6.183	—	—	10.33
PuN . .	—	—	То же.	—	4.905	—	—	14.25
PuP . .	—	—	»	<i>Fm 3m</i>	5.664	—	—	9.87
PuAs . .	—	—	»	<i>Fm 3m</i>	5.855	—	—	10.39
PuC . .	—	—	»	<i>Fm 3m</i>	4.97	—	—	13.6
Pu₂C₃ .	—	—	»	<i>I 43d</i>	8.129	—	—	12.70
PuSi . .	—	—	Ромбическая.	<i>P bmn</i>	5.727	7.933	13.847	10.15
Pu₂Si₃ .	—	—	Гексагональная.	<i>P 6/mmm</i>	3.876	—	4.090	8.77
PuSi₂ .	—	—	Тетрагональная.	<i>I4/amd</i>	13.967	—	13.72	9.08

PuF_4 – порошок розового цвета или коричнево-розовые кристаллы, кристаллическая структура моноклинная, $T_{\text{пл}}=1037^\circ$, $T_{\text{кип.}} \ 1277^\circ$; $C_p^0=116,36$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{298}^0=-1774,0$ кДж/моль; $S_{298}^0=167,14$ Дж/(моль·К); уравнение температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $5,58 - 10040/T$ ($700 - 1200$ К); плохо растворим в воде и органических растворителях

Оксифторид плутония PuOF был получен при плавлении трифторида плутония. Оксифторид плутония является одной из фаз при восстановлении атомарным водородом тетрафторида плутония. Гидрат плутонилфторида $\text{PuO}_2\text{F}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – студенистое вещество белого цвета – получается при добавке к 0,25 мл 19М HF , содержащей 4,5 мг четырёхвалентного плутония и 0,21 мл метилового спирта. Известны двойные соли фторидов плутония: KPuF_5 , RbPuF_5 , NaPuF_4 , NH_4PuF_5 , KPuF_9 . Гексафторид плутония получают обработкой PuF_4 или PuO_2 фтором при 600-700°.



Фторирование PuF_4 фтором при 700-800° происходит очень быстро и является экзотермической реакцией. Образующийся PuF_6 во избежание разложения быстро удаляют из горячей зоны – вымораживают или проводят синтез в потоке фтора, который достаточно быстро выводит продукт из реакционного объёма.

PuF_6 – при низких температурах бесцветные, при комнатной температуре оранжевые кристаллы, легкокипящая жидкость, термически значительно менее стабильная и менее летучая, чем UF_6 . Пары PuF_6 окрашены подобно NO_2 , жидкость имеет тёмнокоричневый цвет. Температура плавления 50,75°, давление пара при этой температуре составляет 511 мм рт. ст., температура кипения 62,3° при атмосферном давлении. Кристаллическая структура ромбическая. Теплота сублимации $\text{PuF}_6 = 12,1$ ккал·моль⁻¹, теплота испарения = 7,4 ккал·моль⁻¹, теплота плавления = 4,71 ккал·моль⁻¹. Жидкий PuF_6 находится в недиссоциированном состоянии. $S_{298}^0 = 220,7$ Дж/(моль·К); уравнения температурной зависимости давления пара: над твердым PuF_6 $\lg p$ (мм рт. ст.) = -2095/T + 3,499 (273-324,59K), над жидким - $\lg p$ (мм рт. ст.) = -1807,5/T + 1,5340 (324,59-350,17K); сильный фторирующий агент и окислитель; бурно реагирует с водой. Крайне чувствителен к влаге; с H_2O при дневном свете может реагировать очень энергично со вспышкой с образованием PuO_2 и PuF_4 . PuF_6 , сконденсированный при -195° на лёд, при нагревании медленно гидролизует до PuO_2F_2 . Компактный PuF_6 самопроизвольно разлагается вследствие α -излучения плутония.

Трифторид PuF_3 , трихлорид PuCl_3 (т. кип. 1767°) и трибромид PuBr_3 синтезируют взаимодействием PuO_2 с безводным HF (при 250-300°), HCl (CCl_4 или SCl_2 выше 750°) и HBr (при 800°), соответственно, а трийодид PuI_3 - взаимодействием безводного газообразного HI с металлическим плутонием при 450°.

При гидролизе гексафторида плутония образуется плутонилфторид PuO_2F_2 , кристаллическая структура которого соответствует ромбоэдрической решётке.

5.4 Хлориды плутония

Трихлорид плутония получается при действии хлорирующих агентов, таких, как четырёххлористый углерод (700-800°), пентахлорид фосфора (280°), двуххлористая сера на диоксид плутония. PuCl_3 может быть получен при действии газообразного хлористого водорода на оксалат трёхвалентного плутония. Безводный трихлорид плутония получают упариванием солянокислого раствора трихлорида плутония.

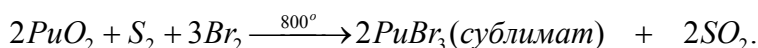
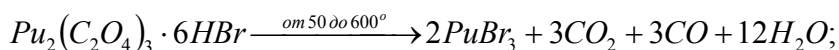
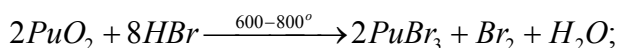
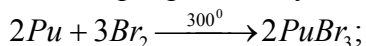
Из растворов трихлорида плутония, имеющих пурпурово-красную окраску, при выпаривании выделяется гексагидрат $\text{PuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления 94-96°. Трихлорид плутония – вещество зелёного цвета. Точка плавления 760°, плотность 5,70 г/см³, теплота образования -230 ккал·моль⁻¹. Он хорошо растворяется в воде и разбавленных кислотах, с хлором не взаимодействует даже под давлением 70 атм при температуре 25-140°.

Существуют комплексные соединения четырёхвалентного плутония состава M_2PuCl_6 , где М – ионы цезия, хинолина, пиридина, тетраметил- и тетраэтиламмония.

Оксихлорид плутония PuOCl получают при обработке диоксида плутония смесью газообразного хлористого водорода и водорода при 650° или нагревом $\text{PuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в запаянной трубке при 600°. PuOCl не растворим в воде, но растворим в разбавленных кислотах. При высоких температурах он взаимодействует с газообразным хлористым водородом с образованием PuCl_3 .

5.5 Бромиды плутония

Трибромид плутония может быть получен по реакциям:



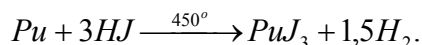
Трибромид хорошо растворяется в воде. Он летуч и может быть очищен возгонкой при 800°. PuBr_3 изоморфен с PuI_3 и NpI_3 , имеет ромбическую решётку. Температура плавления 681°. На влажном

воздухе он превращается в гексагидрат трибромиды плутония $\text{PuBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – вещество зелёного цвета, изоморфное с $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Дегидратируется при нагревании до 225° в токе безводного бромистого водорода до безводного трибромиды плутония.

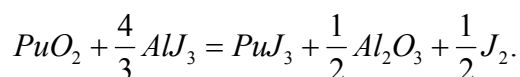
Оксибромид плутония PuOBr получают при действии на двуокись плутония при 750° смеси водорода и бромистого водорода, насыщенного парами воды. Это вещество зелёного цвета, плотность $9,07 \text{ г/см}^3$, не растворимое в воде, но растворимое в разбавленных кислотах.

5.6 Йодиды плутония

Трийодид плутония получают действием газообразного йодистого водорода на металлический плутоний при 450°



или по реакции

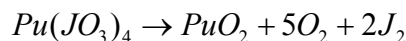


Трийодид плутония – вещество ярко-зелёного цвета с температурой плавления 777° .

Оксийодид плутония PuOI получается при взаимодействии йодистого водорода с двуокисью плутония при 750° или металлического плутония с парами йода. Это вещество зелёного цвета, трудно растворимое в воде, но хорошо растворимое в разбавленной серной кислоте.

Трийодат плутония $\text{Pu}(\text{JO}_3)_3$ – вещество светлорычного цвета, выделяется в виде осадка из сернокислого или солянокислого раствора трёхвалентного плутония при добавлении йодата калия.

Тетрайодат плутония $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ является труднорастворимой солью, выпадающей в виде розового осадка из растворов четырёхвалентного плутония при прибавлении раствора йодата калия. Низкая растворимость тетрайодата может быть использована для определения четырёхвалентного плутония от трёхвалентного лантана. Тетрайодат плутония устойчив на воздухе, не гигроскопичен. При нагревании разлагается:



Обработкой тетрайодата плутония концентрированным раствором аммиака получают гидроокись плутония. Тетрайодат плутония легко растворим в 6%-м растворе сернистой кислоты, восстанавливаясь для трёхвалентного плутония.

Описан гидрат двойного йодата плутония и калия $\text{PuO}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{KJO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.7 Оксиды плутония и их гидраты

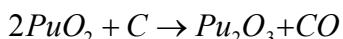
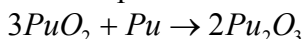
Из оксидов плутония известны PuO , Pu_2O_3 и PuO_2 . Оксидов плутония с высокой степенью окисления не получено.



Рис. 16. Диоксид плутония.

Оксид плутония PuO получен при восстановлении PuOCl парами бария при 1250° в виде фазы, характеризующейся металлическим блеском. Кристаллы PuO кубические, гранецентрированная ячейка, плотность $13,9 \text{ г/см}^3$. Одноокись плутония легко растворима в соляной кислоте.

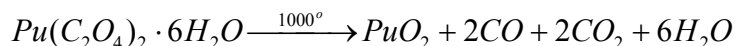
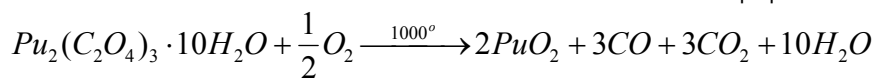
Триоксид диплутония (III) (сесквиоксид) Pu_2O_3 получают по реакциям



Pu_2O_3 – кристаллическая масса, иногда крупные гексагональные пластинки. Слабо пирофорен, может загораться при растирании или царапании крупного кристалла. β - Pu_2O_3 имеет стехиометрический состав, α - Pu_2O_3 – содержит большое количество кислорода.

Сескви-оксид Pu_2O_3 (т. пл. 2085°), синтезированный нагреванием PuO_2 и углерода в токе He при 1625°C , имеет гексагональную кристаллическую решетку ($a = 0,3841 \text{ нм}$, $c = 0,5958 \text{ нм}$, пространственная группа P3tб); $\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -1688,6 \text{ кДж/моль}$; Pu_2O_3 , полученный восстановлением PuO_2 металлическим плутонием или гидридом плутония при 1500° , – кристаллы с кубической объемноцентрированной решеткой ($a = 1,104 \text{ нм}$, пространств. группа Ia3 , α -форма) или с кубической гранецентрированной решеткой ($a = 0,5409 \text{ нм}$, α' -форма).

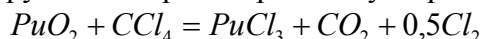
Оксид плутония (IV) получают по реакциям:



Особенно реакционноспособный PuO_2 , но содержащий небольшие количества оксалата, получают разложением $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ при $130-300^\circ$. Кроме того, PuO_2 можно приготовить прокаливанием $Pu(NO_3)_4$ или пероксида плутония.

Диоксид плутония PuO_2 – оливково-зелёный порошок, чёрные блестящие кристаллы или шарики от красно-коричневого до янтарно-жёлтого цвета, образуется почти из всех солей (например, оксалата, пероксида) плутония при нагревании на воздухе или в атмосфере O_2 , при температурах $700-1000^\circ$, независимо от того, в какой степени окисления находится в этих солях плутоний. PuO_2 (плотность 11,44) образуется при прокаливании гидроокиси и перекиси плутония и его солей при $500-1000^\circ$. Плохо растворяется в кислотах, может быть переведён в раствор только в результате специальной обработки. Кристаллическая структура типа флюорита. Плотность 11,46, $T_{пл}=2400^\circ$. Уравнение температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм. рт. ст.) = $8,072 + 29240/T(2000-2400 \text{ К})$. $\Delta H_{298}^0 = 1058,0$ кДж/моль. Не растворим в воде и органических растворителях. Медленно взаимодействует с горячей смесью концентрированной HNO_3 с HF .

Это устойчивое соединение (теплота образования -246 ккал·моль $^{-1}$) используется в качестве весовой формы при определении плутония. Его используют также для приготовления топлива в ядерной энергетике. Диоксид не восстанавливается водородом до металла. При действии смеси галогенводородов при повышенной температуре получают тригалиды плутония. Термическое разложение имеет место в вакууме при высокой температуре с образованием оксидов переменного состава $PuO_2 - Pu_4O_7$. При высокой температуре PuO_2 реагирует с графитом, образуя карбид; с сероводородом реакция идёт с образованием $Pu_2S_3 - Pu_3S_4$. При низких температурах взаимодействие с сероводородом приводит к образованию диплутонийдиоксидсульфида Pu_2O_2S . Диоксид плутония, полученный при слабом прокаливании, легко растворяется в горячей концентрированной серной кислоте. Диоксид, полученный при сильном прокаливании, трудно растворим в горячих концентрированных кислотах. Для перевода в раствор, его сплавляют с $KHSO_4$. PuO_2 при 700° реагирует с четырёххлористым углеродом по реакциям



однако (в отличие от диоксида урана) при 700° не взаимодействует с фосгеном.

Триоксид плутония (VI), гидрат $PuO_3 \cdot xH_2O$ ($x=0,8-1$) удобно использовать как исходный материал для получения солей $Pu(VI)$, которые иным путём очень трудно приготовить. Раствор плутония в разбавленной азотной кислоте восстанавливают гидразином до $Pu(III)$ и осаждают аммиаком светло-лиловый осадок $Pu(OH)_3$, который быстро окисляется до $Pu(OH)_4$ зелёного цвета. Мелкодисперсный осадок гидроксида плутония (IV) для удаления аммиака промывают водой до начала пептизации. Водную суспензию нагревают до 90° и пропускают через неё кислород, содержащий O_3 , до тех пор, пока окраска не станет золотисто-красной. Осадок центрифугируют, промывают водой и сушат в вакууме при 130° . $PuO_3 \cdot xH_2O$ – чешуйки золотисто-красного цвета при стоянии на воздухе вещество поглощает воду, образуя $PuO_3 \cdot H_2O$.

Перекисные соединения плутония известны только для четырёхвалентного плутония, так как пяти и шестивалентный плутоний восстанавливаются перекисью водорода до четырёхвалентного состояния. При обработке раствора соединения четырёхвалентного плутония избытком перекиси водорода образуется зелёный осадок, приблизительно соответствующий формуле $Pu(O_2)_2$. Однако при этом часть перекисных групп всегда замещена перекисными остатками. Перекись имеет две кристаллографические формы: гексагональную, изоморфную с сульфатной перекисью тория, и гранецентрированную, кубическую. Она легко растворяется в разбавленных кислотах в присутствии платиновой проволоки при нагревании. Хорошая растворимость перекиси плутония имеет место в растворах, содержащих окислители или восстановители.

Известны гидроксиды трёх- и четырёхвалентного плутония, образующиеся в виде трудно растворимых осадков из соответствующих соединений плутония при действии гидроксильных ионов.

Гидраты пероксида $PuO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 3$) образуются при добавлении H_2O_2 к кислым растворам соединений плутония; плохо растворимы в воде и органических растворителях; при нагревании превращается в PuO_2 . Гидроксид $Pu(OH)_4 \cdot xH_2O$ получают при действии щёлочи на растворы Pu^{4+} ; произведение растворимости $7 \cdot 10^{-56}$, растворимость при $25^\circ C$ в 1М растворе Na_2SO_4 (рН 6,2) 5,9 мг/мл, в 1 М растворе Na_2CO_3 - 1,572 мг/л, в насыщенном растворе KCl - $6,92 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Гидрат гидроксида плутония (III) $Pu(OH)_3 \cdot xH_2O$ выпадает из растворов трёхвалентного плутония при действии щёлочей или избытка аммиака в виде осадка светло-голубого цвета. Осадок быстро меняет окраску и превращается на воздухе в зелёный трудно растворимый гидроксид $Pu(OH)_4$. Однако в противоположность

$\text{Np}(\text{OH})_3$ гидроксид трёхвалентного плутония может быть выделен в атмосфере инертного газа. Он легко растворяется в разбавленных кислотах, образуя голубые растворы.

Гидроксид плутония (IV) $\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получается из растворов четырёхвалентного плутония при действии избытка щелочей или аммиака. При осаждении из растворов нитрата и сульфата плутония образуются также в небольшой степени основные соли. Гидрат гидроксида плутония (IV) – осадок тёмнозелёного цвета, после высушивания при комнатной температуре в вакууме приобретает чёрную окраску. Высушенный при 100° гидроксид плутония легко растворим в 1н. минеральных кислотах и применяется для получения галогенидов плутония. При нагревании до высокой температуры он превращается в диоксид плутония.

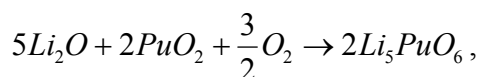
Описан полимерный (коллоидный) гидроксид плутония (V) $\text{Pu}_n(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_y$.

5.8 Плутониты и плутонаты

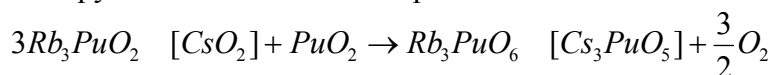
Если к нитрату шестивалентного плутония добавлять щёлочь или аммиак, то в зависимости от величины pH раствора применяемого реагента выпадают осадки разного состава. Так, при добавлении едкого натра к раствору $\text{Pu}(\text{VI})$ при $\text{pH}=11,8$ выпадает сероватый осадок состава $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При действии едкого кали при $\text{pH}=6-8$ в аналогичных условиях выпадает осадок состава $\text{K}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тетрагидрат плутонита калия – хорошо растворимый в кислотах. Если добавить аммиак к раствору нитрата плутония (VI), то при $\text{pH}=9$ выпадает тетрагидрат диплутонита аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Если к раствору шестивалентного плутония в 5 м. азотной кислоте добавить избыток свободного от карбоната аммиака, то при нагревании до 90° выделяется плутонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$. Существуют плутонаты магния, кальция и бария.

Существуют методы синтеза оксоплутонатов (VII) металлов. Например, оксоплутонат лития получают по реакции



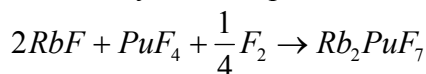
а аналогичные соединения с рубидием и цезием – по реакции



Li_5PuO_6 – кристаллическое вещество чёрно-зелёного цвета. В воде растворяется с образованием раствора зелёного цвета. Кристаллическая структура гексагональная Rb_3PuO_5 и Cs_3PuO_5 – чёрные кристаллические вещества. При нагревании выше 320° разлагаются с образованием тетраоксоплутонатов (VI).

Оксоплутонаты (VI) типа $\text{M}_6^{\text{I}}\text{PuO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}, \text{Na}$) – растворимые в воде вещества тёмно-зелёного цвета; плутонаты типа $\text{M}_3^{\text{II}}\text{PuO}_6$ и SrPuO_4 ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Pb}$) – тёмно-коричневого цвета, нерастворимые в воде. При синтезе оксоплутонатов (V) лития и натрия, Li_3PuO_4 , Na_3PuO_4 , Li_2O (или Na_2O) и PuO_2 , взятые в стехиометрических количествах, нагревают в потоке кислорода до $700-900^\circ$ в течение 8 ч. Это – нерастворимые в воде вещества чёрного цвета.

Фтороплутонаты (V) щелочных металлов получают по реакции



Это вещества зелёного цвета очень чувствительны к влаге. Кристаллическая структура Rb_2PuF_7 – моноклинная, CsPuF_6 – гексагональная.

Известно большое число фтороплутонатов (IV) различных типов ($\text{M}_7^{\text{I}}\text{Pu}_6\text{F}_{31}$, $\text{M}^{\text{I}}\text{PuF}_5$, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{PuF}_6$, $\text{M}_4^{\text{I}}\text{PuF}_8$, $\text{M}^{\text{I}}\text{Pu}_2\text{F}_9$, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{Pu}_3\text{F}_{13}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{PuF}_6$). Это – хорошо закристаллизованные вещества, отдельных случаях зелёные, устойчивые по отношению вещества.

5.9 Соединения плутония с серой

Плутоний, как и все трансурановые элементы и лантаниды, не может быть осаждён из водной среды действием сероводорода. Сульфиды плутония могут быть получены только сухим путём при нагревании диоксида плутония в атмосфере сероводорода. В зависимости от температуры получается либо чёрный оксисульфид плутония $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ с решёткой типа La_2O_3 (гексагональная сингония), либо пурпурно-чёрная фаза, для которой пределы гомогенности заключены между составами Pu_2S_3 и Pu_3S_4 .

Моносульфид PuS (кубическая сингония) синтезируют восстановлением PuF_3 парами Ba в тигле, изготовленном из BaS , при 1250° , действием паров S на металлический плутоний (стружка) при 300° или нагреванием гидридов плутония в токе H_2S до $400-600^\circ\text{C}$. Сульфид состава Pu_2S_3 - Pu_3S_4 получен нагреванием PuCl_3 в токе H_2S при $840-916^\circ$.

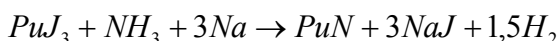
Сульфат плутония (III) $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в чистом виде не выделен. Получен ряд сульфаток комплексов $\text{Me}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где Me – щёлочной металл, NH_4^+ , Tl , и $\text{Me}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$, где Me – K^+ , Tl^+ .

Сульфат плутония (IV) $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получается при кристаллизации из разбавленных сернокислых водных растворов четырёхвалентного плутония после добавления метилового спирта в виде кристаллов светло-розового или красно-коричневого цвета. При нагревании он теряет воду и получается $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, который при дальнейшем нагревании переходит в основную соль. Если упаривать растворы четырёхвалентного плутония, содержащие свободную серную кислоту, а затем осторожно прокалывать полученный осадок, то можно получить светло-розовый безводный сульфат плутония $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$, растворимый в минеральных кислотах. При добавлении к раствору $\text{Pu}(\text{IV})$ сульфатов калия, рубидия, аммония образуются двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, например, $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.10 Соединения плутония с азотом

Так как прямой синтез из элементов (например, плавление плутония под давлением азота) не даёт стехиометрического продукта, мононитрид плутония PuN получают через промежуточную стадию гидрирования. Нитрид плутония получается при действии азота на гидрид плутония при 230° , при взаимодействии гидрида плутония с аммиаком при 600° и при действии паров аммиака на металлический плутоний при 1000° или на трихлорид плутония при $800-900^\circ$.

Реакция в жидком аммиаке протекает по схеме



Нитрид плутония – хрупкое чёрное вещество, похожее на металл кубической сингонии, с гранецентрированной решёткой, плотность $14,25 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=2570^\circ$, $\Delta H_{298}^\circ=-318 \text{ кДж/моль}$, на воздухе в результате гидролиза поверхность вещества окрашивается в коричневый цвет, хорошо растворяется в 3 М. соляной кислоте и 3 М серной кислоте. Он медленно гидролизует на холоду и быстро при нагревании до 100° . Порошок PuN реагирует с O_2 при 200° , а при $280-300^\circ$ сгорает с образованием PuO_2 . Устойчив по отношению к жидкому натрию до 900° , к жидкому литию – до 800° . Не реагирует с Mo , W , Nb и Ta при температурах ниже 1288° . Растворимость в минеральных кислотах изменяется в ряду $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HF}$.

Нитрат плутония $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получен медленным испарением концентрированного азотнокислого раствора $\text{Pu}(\text{IV})$. Устойчив при комнатной температуре, при нагреве до $150-180^\circ$ образуется нитрат плутонила $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$. Нитрат плутония растворяется в азотной кислоте, образуя растворы зелёного цвета. Растворы нитрата плутония и нитратов щёлочных металлов в концентрированной азотной кислоте при упаривании выделяют двойные нитраты $\text{Me}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, где $\text{Me}^+=\text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Th}^+, \text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+, \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+, \text{NH}_4^+$.

Нитрат плутонила $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен упариванием азотнокислого раствора плутонила над фосфорным ангидридом при комнатной температуре. Это вещество, кристаллизуется в виде тонких прямоугольных пластинок розового или коричневого цвета, в зависимости от величины кристаллов, при осторожном нагревании плавится при 140° , хорошо растворимо в воде, спирте, азотной кислоте, не растворим в хлороформе, гидроскопичен. Этиловый эфир и нитрометан экстрагируют плутонилнитрат из водных растворов, насыщенных нитратом аммония.

5.11 Соединения плутония с фосфором и мышьяком

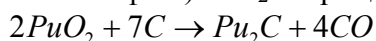
Известен монофосфид PuP , который образуется при взаимодействии плутония с парами P при $650-805^\circ$. При взаимодействии фосфорной кислоты с сернокислым раствором трёхвалентного плутония при температуре 75° выпадает светло-пурпурный $\text{PuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ гексагональной сингонии с плотностью $6,04 \text{ г/см}^3$.

К трудно растворимым соединениям плутония относится двузамещённый фосфат плутония $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый студенистый осадок, получающийся при добавлении фосфорной кислоты к кислым растворам четырёхвалентного плутония. Фосфат плутония $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ изоморфен с $\text{Ce}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, при нагреве до 110° в присутствии азотной и фосфорной кислот переходит в $\text{Pu}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Арсенид плутония PuAs имеет кубическую гранецентрированную решётку. При добавлении к солянокислому раствору четырёх валентного плутония фениларсоновой кислоты образуется белый осадок гидрата дефиниларсоната плутония $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.12 Соединения плутония с углеродом и кремнием

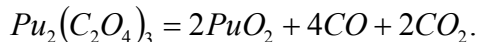
В системе $\text{Pu}-\text{C}$ найдены следующие соединения: Pu_3C_2 (нестехиометрическая ξ -фаза, PuC (стехиометрическая фаза), Pu_2C_3 (стехиометрическая фаза) PuC_2 . Карбиды получают по реакции



Карбиды плутония в компактной форме – блестящие, как металл, вещества, в тонкоизмельчённом состоянии – порошки светло-серого цвета, решётка кубическая: PuC – гранецентрированная решётка и Pu_2C_3

– объёмцентрированная решётка. Карбонаты плутония (IV) и (VI) образуется в виде коричневого осадка при добавлении соды к разбавленному азотнокислому раствору. Pu_3C_2 (ζ -фаза) перитектически разлагается при $558\text{--}575^\circ$ на ϵ -Pu и PuC. PuC – кристаллическая структура типа NaCl с областью гомогенности от $\text{PuC}_{0,83}$ до $\text{PuC}_{0,92}$ (400°). Перитектически разлагается при 1654° . На воздухе при $200\text{--}300^\circ$ окисляется, в кислороде при 400° горит с ярким свечением. Pu_2C_3 имеет очень узкую область гомогенности; кристаллическая структура кубическая объёмно-центрированная типа Th_3P_4 , плотность 12,7, перитектически разлагается при 2050° .

Оксалат плутония (III) $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – вещество ярко-зелёного цвета, осаждается из слабых растворов солей трёхвалентного плутония при добавлении щавелевой кислоты. При нагревании до 225° превращается в безводную соль $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. При нагревании до 400° происходит разложение оксалата плутония по реакции



Из растворов четырёхвалентного плутония в разбавленной азотной кислоте щавелевой кислотой осаждается шестиводный оксалат плутония (IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, жёлтовато-зелёного цвета, изоморфный с $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При добавлении раствора ацетата натрия к раствору, полученному при растворении плутоната аммония в азотной кислоте, медленно осаждаются кристаллы натрийплутонилтриацетата $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ светло-розового цвета (кубическая сингония), по форме похожие на кристаллы уранилацетата натрия.

Силициды плутония моносилицид PuSi , сексвисилицид Pu_2Si_3 и дисилицид PuSi_2 синтезируют взаимодействием PuO_2 , PuF_3 или металлического плутония соответственно с Si, Si и CaSi_2 при высоких температурах. Дисилицид плутония образуется при нагревании в вакууме трифторида плутония с дисилицидом кальция при молярном отношении 10:3. Дисилицид плутония – вещество серебристого цвета с металлическим блеском, тетрагональной сингонии с размерами элементарной ячейки, плотность $9,08 \text{ г/см}^3$.

5.13 Соединения плутония с некоторыми металлами

При действии раствора ферроцианида калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на солянокислый раствор трёхвалентного плутония образуется светлосиний труднорастворимый осадок – гидрат ферроцианида плутония (III) $\text{HPuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KPuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если осаждение провести феррицианидом калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, то выпадает чёрный осадок гидрата феррицианида плутония (III) $\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из солянокислых растворов четырёхвалентного плутония можно осадить гидрат ферроцианида плутония (IV) $\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ – осадок чёрного цвета, обладающий сравнительно высокой растворимостью и пятнадцативодный феррицианид плутония (IV) $\text{Pu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ – осадок коричневого цвета.

Гидрат оксихромата плутония (IV) $\text{PuO}(\text{CrO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается при действии бихромата натрия на азотнокислый раствор четырёхвалентного плутония; выпадает в виде осадка оранжевого цвета, хорошо растворимого в 10М растворе азотной кислоты.

Молибдат плутония (IV) $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2$ был получен при добавлении избытка раствора молибдата аммония к раствору нитрата четырёхвалентного плутония при pH от 2 до 4.