6. ПЛУТОНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

6.1 Диспропорционирование и гидролиз

Плутоний в водных растворах может находиться в следующих валентных состояниях: 3^+, 4^+, 5^+, 6^+ и 7^+. Все эти состояния могут существовать одновременно в равновесии, создавая весьма сложную систему.

Промежуточные ступени окисления плутония — Pu(IV) и Pu(V) склонны вступать в водных растворах в реакции диспропорционирования. Диспропорционирование нежелательно, если требуется сохранить плутоний в строго определенной валентной форме. Стабилизация растворов Pu(IV) и Pu (V) осуществляется подбором концентрации ионов водорода или концентрации подходящего комплексующего аниона. С другой стороны, реакции окисления и восстановления, связанные с превращением простого иона в окси-ион (например, Pu^3+ в PuO_2^{2+}) или обратно, во многих случаях определяются скоростями диспропорционирования промежуточных форм - Pu^{4+} и PuO_2^+. Диспропорционирование способствует более быстрому и полному превращению плутония из одного валентного состояния в другое.

В условиях достаточно высокой концентрации водородных ионов и пренебрежимо малого комплексообразования с анионами плутоний находится в растворе в виде гидратированных ионов $Pu(H_2O)_8^{3+}$, $Pu(H_2O)_8^{4+}$, $PuO_2(H_2O)_6^+$, $PuO_2(H_2O)_6^{2+}$. Гидратированные ионы плутония в больших концентрациях придают растворам специфическую окраску: Pu^{3+} - сине-фиолетовую, Pu^{4+} - желто-коричневую, PuO_2^+ - слабо-розовую, PuO_2^{2+} - розово-оранжевую.

В кислых водных растворах плутоний существует в виде ионов Pu^{3+} для водного раствора $\Delta^0_{обр}$=-591,2 кДж/моль, Pu^{4+} $\Delta^0_{обр}$=-541,3 кДж/моль, PuO_2^+ $\Delta^0_{обр}$=-923,8 кДж / моль, PuO_2^{2+} $\Delta^0_{обр}$=-819,6 кДж/моль. Ионы Pu^{4+} и PuO^+_2 в водных растворах диспропорционируют. Равновесия в системе Pu(III)-Pu(IV)-Pu(VI) выражаются суммарным уравнением

$$3Pu(IV) \Leftrightarrow 2Pu(III) + Pu(VI)$$

или в ионной форме

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

С увеличением концентрации ионов водорода и комплексующих анионов равновесие сдвигается влево и диспропорционирование Pu(IV) уменьшается. В аналитической практике широко используется стабилизация плутония IV в концентрированных растворах HNO_3 и H_2SO_4

Равновесия в системе Pu(III)-Pu(IV)–Pu(V) -Pu(VI) состоят из двух стадий. Реакция

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

является единственно возможной в начальный момент времени. Однако Pu(IV) не сразу накапливается в растворе. С появлением небольших количеств Pu(IV) наиболее вероятной становится реакция

$$Pu_2^+ + Pu^{4+} \Leftrightarrow PuO_2^{2+} + Pu^{3+},$$

которая протекает без образования или разрыва связей Pu-O. С появлением Pu(III) начинает доминировать реакция

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

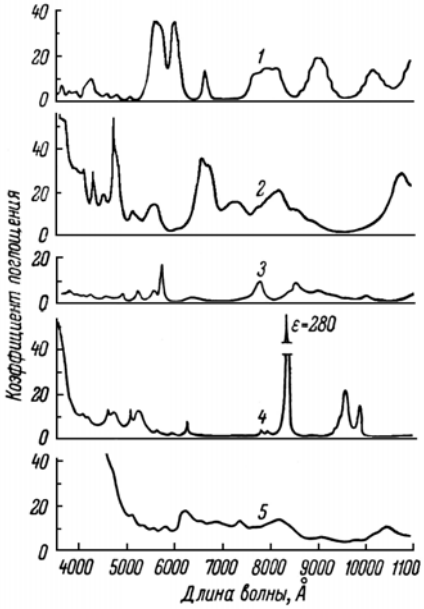
Устойчивость пятивалентного плутония возрастает с уменьшением кислотности. В условиях низкой кислотности (pH 3,5-6) Pu(V) находится в равновесии с гидроокисью плутония (IV):

$$2PuO_2^+ + 2H_2O \Leftrightarrow PuO_2^{2+} + Pu(OH)_4.$$

При pH более 6 образуется гидроксид плутонила

$$2PuO_2^+ + 6H_2O \Leftrightarrow Pu(OH)_4 + PuO_2(OH)_2 + 2H_3O^+,$$

и пятивалентный плутоний перестаёт существовать в заметных количествах. Увеличение температуры понижает устойчивость Pu(V).



Склонность ионов плутония к диспропорцинированию и комплексообразованию уменьшается в ряду Pu^{4+}>Pu^{3+}> > PuO_2^{2+} > PuO_2^+. Pu(IV) можно получить окислением Pu(III) в кислых растворах ионами $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, VO_3^-, BiO_3^-и Ce^{4+}, а также при восстановлении Pu(VI) ионами Fe^{2+}, J-, $C_2O_4^{2-}$. Pu(IV) образует полимерные цепи даже в кислых растворах, скорость полимеризации определяется концентрацией кислоты и плутония, присутствием других ионов и температурой. Pu(VI) можно получить окислением Pu(III) или Pu(IV) в растворах HNO_3 ионами Ag^{2+}, BiO_3^-, MnO_4^- или $Cr_3O_7^{2-}$в разбавленной $HClO_4$, а также действием O_3, Ce^{4+}.

Трёхвалентный плутоний в водных растворах существует в виде иона Pu^{3+}. Водные растворы соляной и хлорной кислот, содержащие Pu^{3+} , имеют глубокую голубую окраску, при искусственном освещении - фиолетовую.

Водные растворы соляной и хлорной раствор, содержащие Pu^{3+} имеют светло-жёлтую окраску с рыжеватым оттенком. Пятивалентный плутоний в водных растворах находится в виде иона PuO^{2+}. Водные растворы соляной, азотной и хлорной кислот, в которых имеются ионы PuO^{2+}, бесцветны, однако концентрированные растворы имеют ярко-фиолетовую окраску. Шестивалентный плутоний в водных растворах существует в виде иона плутонила PuO_2^{2+} в соляной кислоте имеют жёлтый цвет, а в азотной и хлорной кислотах – оранжевый с розовым оттенком.

Рис. 17. Спектры поглощения гидратированных ионов плутония в разных степенях окисления: 1 – плутоний (III); 2 - плутоний (I); 3 – плутоний (V); 4 - плутоний (VI); 5 - плутоний (IV), находящийся в коллоидном состоянии.

На **Рис. 17** приведены спектры поглощения плутония (III), плутония (IV), плутония (V) в 0,5 М растворе HCl и Pu(VI) в 0,5М растворе HNO_3. Для плутония (VI), находящегося в коллоидном состоянии, приведены кривые поглощения. Сравнение спектров показывает, что для всех степеней валентности плутония имеется ряд узких полос, напоминающих полосы в спектрах РЗЭ. В **Табл. 19** приведены аналитически важные полосы поглощения ионов плутония. Спектры поглощения этих ионов достаточно сильно различаются и имеют ряд неперекрывающихся полос, что даёт возможность их использования в аналитической практике для качественного и количественного определения плутония в различных степенях валентности.

Отметим, что актинидные ионы образуют более прочные комплексы, чем соответствующие ионы лантонидов.

Раствор	Длина волны, Å	Молярный коэффициент поглощения			
		Pu (III)	Pu (IV)	Pu (V)	Pu (VI)
Pu (III) в 1 м. $HClO_4$	9000	19.30	4.00	5.16	0.52
	6650	14.65	30.90	0.43	0.55
	6030	35.40	0.96	0.60	1.20
	6000	35.30	0.91	0.50	1.35
	5600	36.10	11.64	3.62	2.50
Pu (IV) в 0.5 м. HCl	8150	14.63	19.61	1.55	2.30
	7300	1.35	14.60	1.03	0.50
	7000	0·75	10.88	0.44	0.25
	6550	3.10	34.40	1.15	0.90
	4700	3.46	49.60	1.82	11.25
Pu (V) в 0.5 м. HCl	7750	12.40	11.90	9.87	2.90
	5690	34.30	5.60	17.10	1.75
Pu (VI) в 0.1 м. $HClO_4$	9830	3.15	1.76	1.18	8.90
	9530	1.20	0.40	1.76	19.10
	8330	5.25	15.50	4.00	~300

Табл. 19. Аналитически важные полосы поглощения ионов плутония.

Химические свойства трёхвалентного плутония сходны со свойствами редких элементов. При pH<7 трёхвалентный плутоний не претерпевает заметного гидролиза. В сильнощелочных растворах практически полностью осаждается гидроокись $Pu(OH)_3$. В водных растворах четырёхвалентный плутоний может диспропорционировать на плутоний (VI) и плутоний (III). В водных растворах с концентрацией кислоты выше 0,3М плутоний (IV) не гидролизуется. Гидролиз PuO_2^+ можно представить реакцией:

$$PuO_2^+ + H_2O = PuO_2OH + H^+$$

Ионы PuO_2^+ обладают малой склонностью к комплексообразованию. Диспропорционирование плутония (V) на плутоний (IV) и плутоний (VI) наблюдается при значении pH=7 и концентрации плутония 1,8 г/л. Гидролиз шестивалентного плутония – сложный процесс. Для 0,007-0,01М растворов нитрата плутонила константа равновесия реакции образования первого нитратного комплекса плутонила

$$PuO_2^{2+} + NO_3^- \rightleftarrows PuO_2NO_3^+,\ K_1=72.$$

и константа гидролиза

$$PuO_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows PuO_2OH^+ + H^+,\ K_г=0{,}45\cdot10^{-3},$$

Для 0,008-0,001М растворов нитратов плутонила реакция образования второго комплекса:

$$PuO_2NO_3^+ + NO_3^- \rightleftarrows PuO_2NO_3,\ K_2=36$$

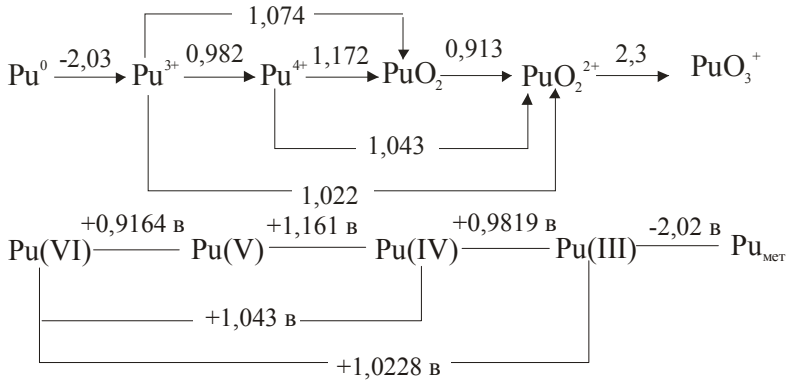
Для гидрокооксонитратного комплекса (концентрация 0,008-0,01 М)

$$PuO_2OH^+ + NO_3^- \rightleftarrows PuO_2OHNO_2,\ K_3=45$$

Для реакции

$$PuO_2OH^+ + H_2O \rightleftarrows PuO_2(OH)_2,\ K_г=9\cdot10^{-5}$$

Формальные окислительные потенциалы плутония (в В) в 1М растворе $HClO_4$:



Потенциалы пар гидратированных ионов плутония настолько близки между собой, что при определенных условиях протекают реакции самоокисления и самовосстановления (диспропорционирования) четырехвалентного и пятивалентного плутония. В результате этих процессов может быть достигнуто равновесие ионов всех ступеней окисления.

При уменьшении кислотности ниже некоторого предела происходит процесс гидролиза, который заключается в переносе протона (H^+) от координированной молекулы воды к молекуле воды, расположенной во внешней сфере. При этом образуются гидроксигидратные соединения. Первая стадия гидролиза может быть выражена уравнением:

$$M(H_2O)_n^{z+} + H_2O \rightleftarrows MOH(H_2O)_{n-1}^{(z-1)+} + H_3O^+$$

где M - Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+ и PuO_2^2+.

Механизм образования комплексных соединений с анионами носит иной характер и сводится к вытеснению молекул воды из внутренней сферы центрального иона комплексующими анионами:

$$M(H_2O)_n^{z+} + A^{y-} \rightleftarrows MA(H_2O)_{n-1}^{(z-y)+} + H_2O.$$

Явления гидратации, гидролиза и комплексообразования редко наблюдаются в чистом виде. В зависимости от роли каждого из этих процессов в растворах могут присутствовать смешанные комплексы переменного состава. Гидролиз и комплексообразование ионов плутония зависят от величины ионного потенциала:

$$\varphi = \frac{z}{r},$$

где *Z*- заряд иона; r - радиус иона.

Ионные потенциалы и, соответственно, склонность к гидролизу и комплексообразованию уменьшаются в ряду:

$$Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^+$$

4,44 2,91 2,47 1,17

Реакции гидролиза ионов плутония разных степеней окисления довольно разнообразны. Реакции с участием Pu(III) и Pu(V) дают только мономерные продукты. Для Pu(VI) и, в гораздо большей степени, для Pu(IV) в зависимости от условий характерны также реакции полимеризации.

Первая ступень мономерного гидролиза упрощенно записывается в виде равенства

$$M^{z+} + H_2O \rightleftarrows MOH^{(z-1)+} + H^+$$

с концентрационной константой

$$K_1^c = \frac{[MOH^{(z-1)+}]\cdot[H^+]}{[M^{z+}]}.$$

Подобным образом могут быть выражены константы для второй и последующих ступеней гидролиза. Общая константа связана с константами отдельных ступеней равенством:

$$K_{общ}^c = K_1^c \cdot K_2^c ... K_n^c.$$

6.2 Комплексообразование

Комплексообразование существенно влияет на поведение йонов плутония различных валентностей в процессе химического выделения и определения этого элемента. Оно может стимулировать или замедлять

реакции окисления и восстановления. Подбором комплексующих анионов решаются химико-аналитические задачи осадительной, экстракционной и ионообменной очистки плутония. Велико значение комплексных соединений для тетраметрического определения плутония в присутствии мешающих элементов.

Относительная тенденция к комплексообразованию определяется размерами ионов и их зарядами. Устойчивость комплекса, образующегося с данным анионом, для ионов актинидов падает в следующем порядке: $M^{4+}>MO^{2+}>M^{3+}>MO_2^{2+}>MO_2^{+}$, т.е. в порядке уменьшения ионного потенциала φ. На комплексообразование влияют размеры, заряд и структура катиона. Тенденция к комплексообразованию усиливается с увеличением поляризующего действия ионов, т.е. с увеличением их заряда Z и уменьшения радиуса r. Способность анионов к комплексообразованию с ионами актинидов убывает для однозарядных анионов – фторид>нитрат>хлорид>перхлорат; для двухзарядных анионов карбонат>оксалат>сульфат. Большое число комплексных ионов образуется с органическими веществами.

Плутоний (III) не имеет сильной склонности к комплексообразованию подобно трёхзарядным ионам редких земель. Чем больше заряд аниона, тем сильнее тенденция к комплексооразованию. В растворах плутония (IV) имеет место следующий порядок влиянии анионов на изменения спектров поглощения плутония: $ClO_4^{-}<Cl<NO_3^{-}<SO_4^{2-}$. Четырёхвалентный ион плутония по сравнению с другими ионами плутония более всего склонен к комплексообразованию благодаря большому заряду и меньшему радиусу. В соляной кислоте образование комплексов происходит при увеличении хлорида и ионной силы раствора. По сравнению с ионами хлора нитратные ионы обладают большой склонностью к образованию сложных ионов с Pu+ ($PuNO_3^{3+}$, $Pu(NO_3)_2^{2+}$ и $Pu(NO_3)^{3+}$). По мере увеличения концентрации азотной кислоты образуются различные ионы от $PuNO_3^{3+}$ до $Pu(NO_3)_6^{2-}$. Pu^{4+} образует фторидные (PuF_3^{+}), ацетатные и карбонатные комплексы, а также комплексы с сульфат ионами ($PuSO_4^{2+}$, $Pu(SO_4)_2$ и $Pu(SO_4)_3^{2-}$). Известно существование прочных сульфитных комплексов. При растворении оксалата плутония в оксалате калия образуются комплексы $PuC_2O_4^{2+}$, $Pu(C_2O_4)_2$, и $Pu(C_2O_4)_3^{2-}$. Оксалат плутония (IV) относится к числу труднорастворимых соединений, резкое повышение его растворимости в избытке осадителя является результатом комплексообразования. Известны оксалатные комплексы $(NH_4)_6[Pu(C_2O_4)_5]$ и $Na_4[Pu(C_2O_4)_4]\cdot 5H_2O$, фосфатные комплексы, смешанные карбонатно-оксалатные соединения ($Na_4[Pu(CO_3)_2(C_2O_4)_2]\cdot 3H_2O$, $K_6[Pu(CO_3)_3(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$ и др), амонийно-карбонатные соединения ($(NH_4)_4[Pu(CO_3)_4]\cdot nH_2O$ и $(NH_4)_6[Pu(CO_3)_5]\cdot nH_2O$, $(NH_4)_8[Pu(CO_3)_6]\cdot nH_2O$), пероксидные комплексы $[Pu\text{-}O\text{-}O\text{-}Pu\text{-}OH]^{5+}$, комплексы с ацетилацетоном $(Pu(AcAc)^{3+}$ и др.). Для одновалентных и многовалентных анионов на комплексообразование с плутонием (IV) существенное влияние оказывает размер, заряд и структура иона. Расположение одновалентных анионов в порядке убывания склонности к взаимодействию с ионами водорода $F^{-}>NO^{3-}>Cl^{-}>ClO_4^{-}$ соответствует порядку убывания склонности к образованию комплексных ионов с плутонием (IV). Для двухвалентных анионов существует порядок: $CO_3^{2-}>SO_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}. Ион оксалата является более сильным комплексообразователем, чем ион сульфата.

В упрощённом виде последовательные реакции образования комплексов выражаются уравнениями:

$$M^{z+} + A^{y-} \rightleftarrows MA^{(z-y)+}$$

$$MA^{(z-y)+} + A^{y-} \rightleftarrows MA_2^{(z-2y)+} \quad и \quad т.д.$$

или в общем виде

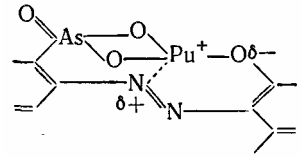
$$M^{z+} + nA^{y-} \rightleftarrows MA_n^{(z-ny)+}$$

Устойчивость этих комплексов характеризуется константами прямой и обратной реакции.

Комплексующие адденды располагаются в следующий ряд по прочности образуемых с Pu(III) комплексных соединений: $C_4H_4O_6^{2-}>C_6H_5O_7^{3-}>C_2O_4^{2-}>SO_4^{2-}>NO_3^{-}>Cl^{-}$. Указанные анионы образуют с Pu(III) гораздо менее устойчивые комплексы по сравнению с Pu(IV), U(IV), Th(IV), Np(IV). Это явление довольно широко используется при отделении плутония от мешающих элементов методами экстракции и ионного обмена. Достаточно активно комплексообразование плутония (IV) идёт в нитратных растворах. При этом в зависимости от концентрации нитрат-ионов образуется ряд комплексов вплоть до $Pu(NO_3)_6^{2-}$. В 1-4М HNO_3 доминирует комплекс $Pu(NO_3)_4$, а при больших концентрациях кислоты образуются $HPu(NO_3)_5$ и $H_2Pu(NO_3)_6$. Существование таких соединений подтверждается выделением комплексных солей типа $R_2Pu(NO_3)_6$, где R – K^{+}, Pb^{+}, Tl^{+}, пиридин, тетраэтиламин. Гексанитратные комплексы плутония (IV) более устойчивы, чем комплексы нептуния (IV). Ацетатные комплексы (максимальное число аддендов равно 5) свидетельствуют о склонности Pu(IV) к образованию отрицательно заряженных ионов. С перекисью водорода Pu(IV) образует два растворимых комплекса. Низший, коричневый комплекс $[Pu\text{-}O\text{-}O\text{-}Pu\text{-}OH]^{5+}$ образуется при малых концентрациях H_2O_2 и содержит два атома плутония на одну перекисную группу. С увеличением

концентрации H_2O_2 появляется красное окрашивание, обусловленное образованием комплекса с двумя перекисными группами на два атома плутония $[HO\text{-}Pu\text{-}O\text{-}O\text{-}Pu\text{-}O\text{-}OH]^{4+}$.

Особое место занимают внутренние комплексы ионов плутония с окрашенными органическими реагентами, использующимися для спектрометрического определения микрограммовых количеств элемента. К этим регентам относятся азокрасители класса арсеназо и торона. Комплесообразование ионов Pu(IV) с функциональной группировкой имеет вид:



При этом образуются два шестичленных цикла, обладающие почти ароматическими свойствами и высокой прочностью. Резкое углубление окраски вызывается наведением на хромофорный центр молекулы (группа -N=N-) положительного заряда и наведением некоторого отрицательного заряда на остаток оксигруппы нафталинового ядра реагента. Из всех ионов плутония наиболее прочные комплексы в кислых средах даёт Pu(IV). Комплекс плутония с арсеназо I относительно непрочен, но окраска его резко отличается от окраски реагента, что позволяет использовать арсеназо I в качестве металлоиндикатора при комплексонометрическом определении плутония. Анионы одноосновных кислот имеют следующую склонность к образованию комплексных соединений с Pu(IV): CH_3COO^->F->NO_3^->Cl->ClO_4^-, а анионы двух- и более основных кислот: CO_3^{2-}>HPO_4^{2-}, $C_4H_4O_6^{2-}$>$C_6H_5O_7^{3-}$>$C_2O_4^{2-}$>SO_4^{2-}.

Ионы плутония (V), PuO_2^+, обладают наименьшей склонностью к комплесообразованию по сравнению с ионами плутония, находящимися в других степенях окисления. В оксалатных растворах образуются комплексы $[PuO_2C_2O_4]^-$ и $[PuO_2(C_2O4)_2]^{3-}$, которые образуются при pH 3-5. Получены комплексы с этилендиаминтетраацетотом (ЭДТА), комплексоном III. Комплексообразование плутония (VI) изучено плохо. В соляной кислоте возможно образование двух хлоридных комплексов (например, PuO_2Cl^+). PuO_2^{2+} образует комплексы HSO_4- и SO_4^{2-}, а также комплексы $PuO_2(NO_3)^{3-}$, этилендиаминтетраацетатные и соединения типа $K_4[PuO_2(CO_3)_3]$, $(NH_4)_4[PuO_2(CO_3)_3]$, $(NH_4)_4[PuO_2(C_2O_4)_2]$, и др.

Склонность ионов плутония к реакциям гидролиза и комплексообразования уменьшается в ряду Pu^{4+}>Pu^{3+}>PuO_2^{2+}>PuO_2^+ в соответствии со значениями ионных потенциалов. Влияние величины ионного потенциала не проявляется, однако, столь отчетливо при рассмотрении одинаково заряженных ионов элементов - ближайших соседей плутония по актинидному ряду. Увеличение порядкового номера в ряду U-Np-Pu и связанное с этим уменьшение радиусов ионов не приводит к столь значительному повышению прочности комплексных соединений, которое позволило бы построить методы разделения этих элементов, находящихся в одном валентном состоянии. Между тем отличия свойств комплексов элементов близкого химического поведения проявляются гораздо сильнее, если они присутствуют в разных валентных формах. В связи с этим первостепенное значение приобретают приемы окисления и восстановления, которые позволяют получать такие валентные комбинации, при которых прочность комплексов плутония будет значительно отличаться от прочности комплексов мешающих элементов.

6.3 Окисление и восстановление

Близость потенциалов пар ионов плутония, склонность Pu(IV) и Pu(V) вступать в реакции диспропорционирования осложняют получение плутония в строго определённом валентном состоянии. Превращения $Pu^{3+} \Leftrightarrow Pu^{4+}$ и $PuO_2^+ \Leftrightarrow PuO_2^{2+}$ не связаны с разрушением или возникновение связи Pu-O и поэтому являются легко обратимыми. Напротив, перевод плутония из низшей валентной формы Pu(III) в высшую - Pu(VI) и обратно, а также превращения $Pu^{4+} \Leftrightarrow PuO_2^{2+}$, $Pu^{4+} \Leftrightarrow PuO_2^+$ и $Pu^{3+} \Leftrightarrow PuO_2^+$, протекающие с отрывом или присоединением кислорода, осуществляются с трудом.

Решение вопроса о том, преобладает ли прямое окисление (восстановление) или доминирующим является путь через диспропорционирование, зависит от конкретных условий процесса: концентрации плутония и реагента, кислотности раствора, комплексообразования как ионов плутония, так и ионов-передатчиков электронов. При высоких концентрациях плутония велика вероятность диспропорционирования. В сильнокислых средах и в присутствии комплексующих анионов происходит стабилизация Pu(IV), и, наоборот, понижается устойчивость Pu(V). Немаловажное значение имеет комплексообразование иона реагента с анионом среды. Так, восстановление плутония (IV) железом (II) или оловом (II) ускоряется в присутствии йонов хлора.

Реакции Pu(IV)↔Pu(III) легко обратимы. Переведение плутония из четырехвалентного в трехвалентное состояние не составляет особого труда. Обратная реакция может осложняться либо диспропорционированием Pu(IV), либо более глубоким окислением. Окислители MnO_4^-, VO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, BiO_3^- и Ce^{4+} в кислой среде быстро переводят плутоний из трех- в четырехвалентное состояние. Реакции окисления

до высших валентных состояний протекают гораздо медленнее, особенно при комнатной температуре. Это обстоятельство позволяет использовать некоторые из указанных окислителей (VO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, Ce^{4+}) для оксидиметрического титрования Pu(III) до Pu(IV). Реакции Pu(VI)↔Pu(V) не имеют большого практического значения. Окисление Pu(V) в Pu(VI) произвести весьма просто, обратная реакция требует ряда предосторожностей из-за неустойчивости пятивалентного плутония в сильнокислых и нейтральных растворах. Окисление Pu(V) в Pu(VI) может быть выполнено любым реагентом, применяемым для окисления Pu(III) в Pu(IV). В процессе окисления Pu(III) и Pu(IV) до Pu(VI) промежуточный пятивалентный плутоний быстро превращается в Pu(VI). Реакции Pu(VI)↔Pu(IV) и Pu(VI)↔Pu(III) сопровождаются разрывом или образованием связей Pu-O, поэтому для их осуществления необходимы сильные восстановители и окислители. Таким окислителями являются двухвалентное серебро, ионы персульфата $S_2O_8^{2-}$, пятивалентный висмут, перманганат и диоксид марганца, четырёхвалентный церий, озон, бромат ион, диоксид свинца, гипохлорит и др. Восстановителями могут быть двухвалентное железо, ферроцианид, гидроксиламин, гидразин, формальдегидсульфоксилат натрия (ронгалит), йодистый калий, оксалат-ионы, двухвалентное олово, четырёхвалентный уран, трёхвалентный ванадий цинк и др.

Исследуемые растворы иногда содержат смесь валентных форм плутония. Можно довольно легко получить растворы, в которых он будет находиться в высшем - Pu(VI) - или в низшем - Pu(III)—окисленных состояниях. Промежуточные формы Pu(IV) и Pu(V) получают двухстадийной обработкой растворов. Плутоний (V) можно получить путем окисления всего плутония в Pu(VI) и восстановлением его при строго определенных значениях pH до Pu(V). Аналогично получают Pu(IV), восстанавливая весь плутоний до Pu(III) и окисляя последний до Pu(IV). Однако известны реагенты, например азотистая кислота или ее соли, которые переводят все валентные состояния в форму Pu(IV) восстановлением его при строго определенных значениях pH до Pu(V). Весьма распространен метод приготовления растворов Pu(IV), основанный на восстановлении всего плутония любым подходящим восстановителем и осаждении гидроокиси Pu(III). Растворяя $Pu(OH)_3$ в концентрированной HNO_3 при нагревании, получают раствор нитрата плутония (IV).

Существуют и электролитические методы окисления и восстановления, которые удобны тем, что позволяют получать плутоний в определённом валентном состоянии без добавления посторонних веществ.

6.4 Авторадиолиз

Под влиянием α-излучения плутония в растворах могут происходить процессы окисления и восстановления. Вероятность непосредственного взаимодействия α-частиц, испускаемых плутонием, с ионами плутония весьма мала, т.к. количество молекул воды по сравнению с числом ионов плутония во много раз больше. Так, 2 мг ^{239}Pu с T=24360 лет генерирует 140000000 α-частиц в 1 мин. Энергия α-частиц расходуется на ионизацию, возбуждение и диссоциацию молекул воды. Под действием α-излучения вода разлагается с образованием H_2 и H_2O_2, а также небольшого числа радикалов H и OH. Атомы водорода и перекись водорода могут действовать в качестве восстановителей, а свободные радикалы HO, HO_2 и H_2O_2 - как окислители. Наряду с восстановления плутония продуктами радиолиза восстановителями могут быть продукты радиолиза растворённых веществ.

Уменьшение средней валентности происходит на 0,003-0,2 единицы в сутки в умеренно кислых растворах, но становится большим в щелочных растворах. В растворах шестивалентного плутония с кислотностью ниже 0,2М, в основном образуется пятивалентный плутоний, а при более высоких концентрациях кислоты – четырёхвалентный плутоний. При длительном стоянии образуется трёхвалентный плутоний. В азотнокислом растворе плутония VI в начале процесса восстановления появляется только плутоний V, причём скорость восстановления плутония VI остаётся постоянной в течение 15-25 суток, а затем постепенно замедляется. Через 15-25 суток начинает появляться плутоний IV в виде коллоидного раствора, в то же время скорость накопления плутония V достигает максимума и, наконец, начинает убывать. Четырёхвалентный плутоний появляется тем раньше, чем выше концентрация ионов NO_3^-. Выход продуктов восстановления плутония VI находится в пределах от 4 до 6,5 экв. на 100 эВ.

Отметим, что под действием α-излучения уран окисляется, а плутоний восстанавливается. Оба процесса вызываются образующейся перекисью водорода.