

Ф. А. ЗАХАРОВА, А. К. ПИКАЕВ, М. М. ОРЛОВА, А. Д. ГЕЛЬМАН,
академик Викт. И. СПИЦЫН

О МЕХАНИЗМЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ПЛУТОНИЯ В СЕМИВАЛЕНТНЫЙ
В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В работе ⁽¹⁾ предложен радиационно-химический метод получения семивалентных нептуния и плутония, состоящий в облучении щелочных водных растворов Np(VI) и Pu(VI) , насыщенных закисью азота. Позднее ⁽²⁾ был подробно изучен механизм радиолитического окисления шестивалентного нептуния в семивалентный Pu(VII) в разбавленных щелочных растворах менее устойчив по сравнению с Np(VII) ⁽³⁾, что связано с величинами их окислительно-восстановительных потенциалов. Потенциал пары $\text{Np(VII)} - \text{Np(VI)}$ в 1 M растворе NaOH при 25° С равен 0,6 в ⁽³⁾, тогда как потенциал пары $\text{Pu(VII)} - \text{Pu(VI)}$ при тех же условиях 0,94 в ⁽⁴⁾. Поэтому представляло интерес с целью сравнения исследовать механизм радиационно-химического окисления Pu(VI) в Pu(VII) .

Источником ионизирующего излучения был линейный электронный ускоритель «У-12». В опытах использовалось тормозное излучение (максимальная энергия 5 Мэв), генерируемое с помощью вольфрамовой мишени-насадки. Дозиметрия проводилась ферросульфатным методом. Средняя мощность дозы составляла $1,83 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек. Поскольку ускоритель дает импульсы со скоростью 400 имп/сек (длительность импульса $\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$ сек.), то истинная мощность дозы была равна $1,8 \cdot 10^{19}$ эв/мл·сек. Расчет показал, что максимальная мощность дозы за счет собственного α -излучения Pu^{239} ($4,5 \cdot 10^{12}$ эв/мл·сек) ничтожна по сравнению со средней мощностью дозы использованного тормозного излучения. Облучение растворов проводилось в ампулах с притертыми пробками. Для приготовления растворов применялась трижды перегнанная вода. Исходным раствором служил $6,65 \cdot 10^{-3} M$ раствор перхлората плутония (VI), который перед облучением разбавлялся необходимое число раз. Использованный раствор NaOH был марки о.ч. Насыщение растворов закисью азота проводилось путем барботажа ее в течение 20—25 мин.

Семивалентный плутоний измерялся спектрофотометрически по поглощению света при длине волны 635 мμ ⁽⁵⁾. По предыдущим данным ⁽⁵⁾, молярный коэффициент экстинкции Pu(VII) при этой длине волны равен 530 л/моль·см. Нами была проведена проверка этой величины; оказалось, что она несколько выше (570 ± 5 л/моль·см). Как уже отмечалось, Pu(VII) самопроизвольно восстанавливается в разбавленных щелочных водных растворах. Этот процесс мог оказать влияние на результаты исследования радиационно-химического окисления Pu(VI) . Поэтому было проведено измерение скорости самопроизвольного восстановления Pu(VII) в растворах, которые использовались в качестве объектов для облучения. На рис. 1 показано самопроизвольное восстановление Pu(VII) (концентрация $1,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л) в 1 M растворе NaOH . Из этих данных следует, что период полувосстановления Pu(VII) составляет 8 час. Отсюда можно заключить, что уже примерно за 30 мин. восстановление Pu(VII) происходит примерно на 10—12%. Поэтому опыты по радиационно-химическому окислению Pu(VI) проводились таким образом, чтобы интервал между началом облучения и определением концентрации образовавшегося Pu(VII) не

превышал 10—12 мин. За это время концентрация Pu(VII) за счет реакции с водой уменьшалась не более чем на 3—4%.

Было найдено, что семивалентный плутоний образуется при облучении только в щелочных растворах, насыщенных закисью азота. На рис. 2 в качестве примера показана зависимость концентрации образующегося Pu(VII) от дозы для $4,4 \cdot 10^{-4}$ M раствора Pu(VI) в 1 M NaOH, насыщенного закисью азота. Из рисунка видно, что в этом растворе практически полное превращение Pu(VI) в Pu(VII) наблюдается при дозах (7—8) $\cdot 10^{18}$ эв/мл. При низких дозах ($2 \cdot 10^{18}$ эв/мл) окисление идет с несколько меньшей скоростью, чем при более высоких дозах. Наиболее вероятно, это

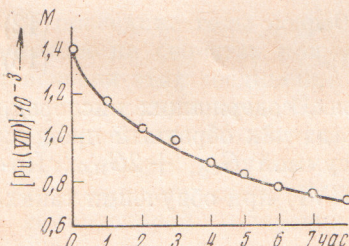


Рис. 1

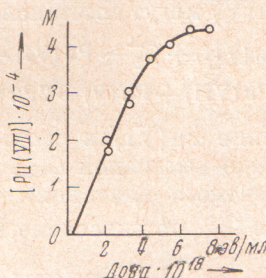


Рис. 2

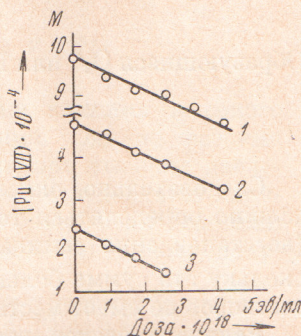


Рис. 3

Рис. 1. Самопроизвольное восстановление Pu(VII) в 1 M растворе NaOH

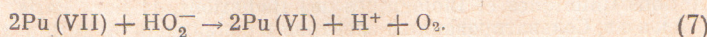
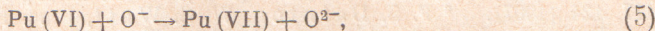
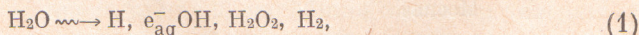
Рис. 2. Зависимость концентрации образующегося Pu(VII) от дозы для $4 \cdot 10^{-4}$ M раствора Pu(VI) в 1 M NaOH, насыщенного закисью азота

Рис. 3. Восстановление Pu(VII) в щелочных растворах, не содержащих N_2O : 1 — [Pu(VII)] = 10^{-3} M; [OH⁻] = 3,5 M; 2 — [Pu(VII)] = $5 \cdot 10^{-4}$ M; [OH⁻] = 1,75 M; 3 — [Pu(VII)] = $2,4 \cdot 10^{-4}$ M; [OH⁻] = 0,87 M

вызвано наличием некоторых примесей, которые могут конкурировать с ионами Pu(VI) за ион-радикалы O^- , возникающие при радиолитическом разложении воды. С учетом этого эффекта начальный радиационно-химический выход образования семивалентного плутония $G[Pu(VII)]$ равен 5,4 иона на 100 эв. Выход Pu(VII), как было найдено, не зависит от концентрации Pu(VI) в исследованном диапазоне (от $2 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ M).

Облучение щелочных растворов Pu(VII) в отсутствие закиси азота приводит к его восстановлению. Соответствующие данные для растворов трех различных концентраций приведены на рис. 3. Видно, что выход восстановления не зависит от концентраций Pu(VII) и щелочи. Выход $G[-Pu(VII)]$ равен 2,35 иона на 100 эв.

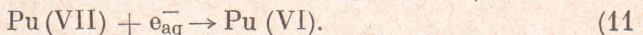
Основываясь на полученных данных, можно представить следующий механизм радиолитических превращений в изученных системах. Известно (см., например, (6-8)), что закись азота эффективно трансформирует гидратированные электроны (e_{aq}^-) в ион-радикалы O^- , являющиеся окислителями. Перекись водорода, по данным (5), быстро восстанавливает Pu(VII). Следовательно, при радиоллизе щелочных растворов Pu(VI), насыщенных закисью азота, протекают реакции:



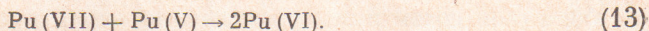
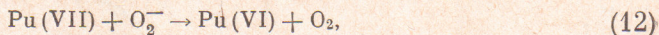
Отсюда

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

В растворах, содержащих кислород, окисление Pu(VI) при радиоллизе не происходит. Данное явление вызвано тем, что в этих условиях гидратированные электроны взаимодействуют с O₂, Pu(VI) или возникающим Pu(VII):



Образующиеся O₂⁻ или Pu(V) могут восстанавливать Pu(VII):



Следовательно, окисление Pu(VI) в растворах, содержащих кислород, должно определяться только величиной G_{OH}, тогда как обратный процесс (восстановление семивалентного плутония) — суммой G_{e_{aq}}⁻ + 2G_{H₂O₂}. Поскольку эта сумма больше G_{OH}, то окисление Pu(VI) при облучении таких растворов не имеет места.

Радиолитическое восстановление Pu(VII) (см. рис. 3) может быть описано реакциями (1), (2), (5), (7), (9), (11) и (12). Тогда

$$G[-\text{Pu(VII)}] = G_{e_{\text{aq}}}^- + G_{\text{H}} + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} - G_{\text{OH}}. \quad (14)$$

Исходя из экспериментальных данных, можно рассчитать начальные выходы продуктов радиолиза воды в щелочной среде. Складывая уравнения (8) и (14), получаем:

$$G[\text{Pu(VII)}] + G[-\text{Pu(VII)}] = 2(G_{e_{\text{aq}}}^- + G_{\text{H}}). \quad (15)$$

Подставляя в это уравнение значения G[Pu(VII)] и G[-Pu(VII)], находим, что выход радикалов-восстановителей для 1 M раствора щелочи равен 3,9. Если из уравнения (8) вычесть уравнение (14), то

$$G[\text{Pu(VII)}] - G[-\text{Pu(VII)}] = 2(G_{\text{OH}} - 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}). \quad (16)$$

Тогда G_{OH} - 2G_{H₂O₂} = 1,5. Поскольку в щелочной среде G_{H₂O₂} = 0,7 (см. обзор⁽⁹⁾), то G_{OH} = 2,9.

Аналогичные результаты были получены ранее⁽²⁾ и в случае радиационно-химического окисления Np(VI) и восстановления Np(VII) в щелочной среде. Это свидетельствует о сходстве механизма радиолитических превращений в растворах плутония и нептуния в изученных условиях. Отметим также, что вычисленные нами величины выходов радикалов-восстановителей и OH в пределах экспериментальной ошибки согласуются с приводимыми в литературе (см., например, (9, 10)) значениями этих выходов для щелочной среды, измеренными с помощью других систем.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Пикаев, В. П. Шилов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1199.
- ² А. К. Пикаев, В. П. Шилов и др., ДАН, 190, № 2 (1970). ³ Г. А. Симакин, И. В. Матящук, Радиохимия, 11, 481 (1969). ⁴ Ю. А. Комков, В. Ф. Перетрухин и др., Радиохимия, 11, 407 (1969). ⁵ Н. Н. Крот, А. Д. Гельман, ДАН, 117, 124 (1967). ⁶ F. S. Dainton, W. S. Watt, Proc. Roy. Soc., A275, 447 (1963). ⁷ J. Rabani, M. S. Matheson, J. Phys. Chem., 70, 761 (1966). ⁸ M. S. Matheson, W. A. Mulac et al., J. Phys. Chem., 70, 2092 (1966). ⁹ M. Haissinsky, Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, 11 Ser., Paris, 1967, p. 131. ¹⁰ А. К. Тикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969.