

П. И. АРТЮХИН, А. Д. ГЕЛЬМАН и В. И. МЕДВЕДОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПЛУТОНИЯ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 XII 1957)

В литературе имеются данные по значениям формальных потенциалов различных пар плутония в хлорнокислых и солянокислых растворах (¹⁻⁶). Данные же по значениям формальных потенциалов в азотнокислых растворах крайне малочисленны и имеют мало достоверный характер (^{2, 7-9}).

Не исследованы также процессы самоокисления и самовосстановления плутония в растворах азотной кислоты.

Таблица 1
Формальные потенциалы пары
Pu (IV) — Pu (III)
в растворах азотной
кислоты

Концентрация HNO_3 , $N\%$	Потенциал, мв
0,20	942
0,40	930
1,00	914

Нами были определены формальные окислительно-восстановительные потенциалы различных пар плутония в растворах азотной кислоты различной концентрации, а также исследовано диспропорционирование Pu (IV) в азотнокислых растворах.

Измерение потенциалов пары Pu(IV)—Pu(III) производилось на установке, аналогичной описанной ранее (¹⁰), при 25° в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода. Pu (III) получался восстановлением Pu (IV) на платинированном платиновом катоде. Концентрации Pu (IV) и Pu (III) измерялись спектрофотометрически.

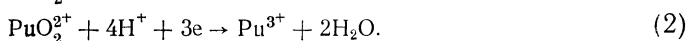
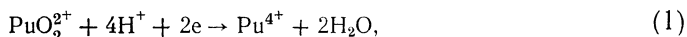
Измерение окислительно-восстановительных потенциалов производилось во всем диапазоне соотношений концентраций Pu (IV) и Pu (III). По полученным данным графическим путем были определены значения формальных потенциалов, приведенные в табл. 1.

Попытки непосредственного определения потенциалов пары Pu (VI)—Pu (IV) не увенчались успехом. Полученные значения лежат в интервале 1010—1040 мв и мало зависят от изменения соотношения концентраций Pu (VI) и Pu (IV). Для определения значений формальных потенциалов пары Pu (VI)—Pu (IV) мы использовали диспропорционирование Pu (IV) при низких концентрациях азотной кислоты: 0,40; 0,30; 0,20 и 0,10 N.

Диспропорционирование Pu (IV) проводилось при 25°; концентрации Pu (IV), Pu (III) и Pu (VI), как и в первом случае, определялись спектрофотометрически. После достижения равновесия производилось измерение окислительно-восстановительного потенциала.

По измеренным значениям окислительно-восстановительных потенциалов в равновесных состояниях и значениям равновесных концентраций нами были рассчитаны формальные потенциалы для пар: Pu (IV)—Pu(III), Pu (VI)—Pu(IV) и Pu (VI)—Pu (III), приведенные в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что значения формальных потенциалов пар: Pu (VI)—Pu (IV), Pu (VI)—Pu (III) — сильно увеличиваются с ростом концентрации ионов водорода. Расчет показывает, что потенциалы этих пар зависят от концентрации H^+ в четвертой степени. Следовательно, на электроде протекают реакции:



Пользуясь этими уравнениями, мы рассчитали формальные потенциалы

пар: Pu (VI)—Pu (IV) и Pu (VI)—Pu (III) в 1 N HNO₃ с учетом комплексообразования (¹⁴, ¹⁵), которые оказались соответственно 1054 и 1006 мв.

Таблица 2

Формальные потенциалы плутония в растворах азотной кислоты

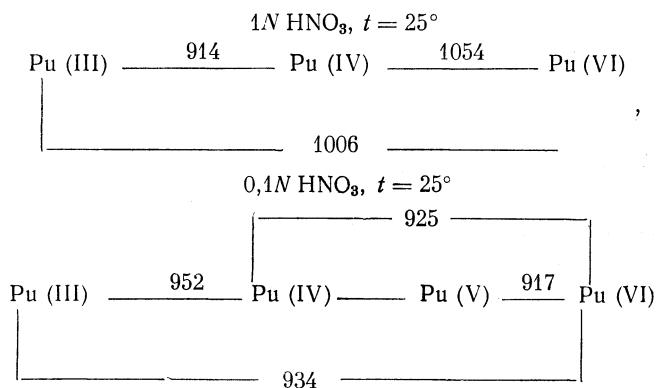
Конц. HNO ₃ , N	Потенциалы в мв		
	Pu (IV) — Pu (III)	Pu (VI) — Pu (IV)	Pu (VI) — Pu (III)
0,40	927	993	972
0,30	935	973	961
0,20	939	949	946
0,10	952	925	934

Полученное ранее Хиндменом значение формального потенциала пары Pu (VI)—Pu (IV) в 1 N HNO₃ (1110 мв), по нашему мнению, является завышенным, так как оно не согласуется с данными для хлорной (1043 мв) и соляной (1053 мв) кислот (⁴), а также с данными по комплексообразованию Pu (IV) в азотной кислоте.

Значение формального потенциала пары Pu (IV)—Pu (III), полученное нами в 1 N HNO₃ (914 мв), хорошо совпадает со значением, полученным Хиндменом (916 мв).

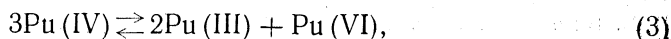
При диспропорционировании Pu (IV) в 0,10 N HNO₃ в равновесном состоянии наблюдается заниженное значение суммы концентраций Pu (IV), Pu (III) и Pu (VI) по сравнению с исходной концентрацией Pu (IV). Разность между исходной концентрацией плутония и суммой концентраций Pu (IV), Pu (III) и Pu (VI) мы приняли за концентрацию пентавалентного Pu и рассчитали формальный потенциал пары Pu(VI)—Pu(V) в 0,10 N HNO₃. Полученное значение, равное 917 мв, совпадает с непосредственно измеренным нами позднее значением 920 мв. Других данных по непосредственному измерению потенциала пары Pu (VI)—Pu (V) в азотной кислоте в литературе не имеется. Совпадение потенциалов подтверждает наше предположение о присутствии в растворе пентавалентного плутония.

Исходя из изложенного можно предложить следующие схемы формальных потенциалов плутония в растворах азотной кислоты:

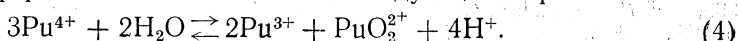


Как указывалось, для определения потенциалов исследовалось диспропорционирование Pu (IV) в азотной кислоте. Изменение концентраций Pu (III), Pu (IV) и Pu (VI) во времени в 0,40 N HNO₃ показано на рис. 1.

Полученные данные подтверждают, что диспропорционирование Pu (IV) происходит по суммарному уравнению, предложенному Каша и Шелайном (¹², ¹³) для соляной и хлорной кислот



которое в ионной форме может быть написано следующим образом:



Однако следует отметить, что в азотной кислоте константа равновесия для реакции (3) обратно пропорциональна концентрации ионов водорода в степени 5,3 вместо ожидаемой зависимости $K \sim [H^+]^{-4}$. Легко показать, что данное отклонение полностью обусловлено образованием нитратных комплексов Pu (IV).

В ранее опубликованных работах (^{12,13}) было показано, что диспропорционирование Pu (IV) в соляной и хлорной кислотах протекает в две стадии по уравнениям:

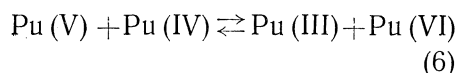
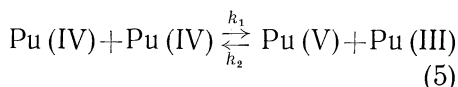


Рис. 1. Диспропорционирование Pu(IV) в 0,40 N HNO₃. Общая концентрация плутония $7,7 \cdot 10^{-3}$ M. 1 — Pu (IV), 2 — Pu (III), 3 — Pu (VI)

Вопрос о механизме диспропорционирования Pu (IV) в азотной кислоте в литературе не рассматривался. Нами был проведен расчет константы скорости прямой реакции диспропорционирования по уравнению

$$-\frac{d[\text{Pu (IV)}]}{dt} = k_1 [\text{Pu (VI)}]^2 - \frac{k_1}{K} \frac{[\text{Pu (III)}]^2 [\text{Pu (VI)}]}{[\text{Pu (IV)}]}, \quad (7)$$

выведенному из уравнений (5) и (6) исходя из предположения, что реакция (5) является лимитирующей, а реакция (6), сопровождающаяся одноэлектронным переходом, быстро приходит в равновесие. Вычисленная константа скорости реакции оказалась постоянной для различных стадий процесса, поэтому можно утверждать, что и в азотной кислоте диспропорционирование Pu(IV) протекает по уравнениям (5) и (6).

Однако, несмотря на наличие комплексообразования Pu (IV), полученные нами значения константы скорости диспропорционирования Pu (IV) в азотной кислоте такие же, как и в хлорной. Это позволяет предположить, что в реакции участвуют не только ионы Pu⁴⁺, но также и комплексные ионы Pu (IV), причем последние обладают более высокой реакционной способностью.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Г. Гарвей, Г. Г. Гилл, А. Г. Мэддок, Э. Л. Роули, Собрн. Химия изотопов, **2**, 9 (1948).
- ² J. J. Howland, J. C. Hindman, K. A. Kraus, The Transuranium Elements, 1949, p. 133.
- ³ R. E. Connick, W. H. McVey, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1798 (1951).
- ⁴ R. E. Connick, W. H. McVey, J. Am. Chem. Soc., **75**, 474 (1953).
- ⁵ K. A. Kraus, G. E. Moore, The Transuranium Elements, 1949, p. 550.
- ⁶ S. W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2705 (1956).
- ⁷ K. A. Kraus, The Transuranium Elements, 1949, p. 241.
- ⁸ E. F. Orleman, B. B. Brody, ibid., p. 118.
- ⁹ Г. Т. Сиборг, Дж. Кац, Актиниды, 1956, стр. 231.
- ¹⁰ Сборник работ по радиационной химии, 1955, стр. 71.
- ¹¹ Г. Т. Сиборг, Дж. Кац, Актиниды, 1956, стр. 198.
- ¹² M. Kasha, The Transuranium Elements, 1949, p. 295.
- ¹³ M. Kasha, G. E. Sheline, ibid., p. 180.
- ¹⁴ J. C. Hindman, ibid., p. 388.
- ¹⁵ S. W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2895 (1951).