

钹手册

212 科技图书馆《钹手册》翻译组

1972

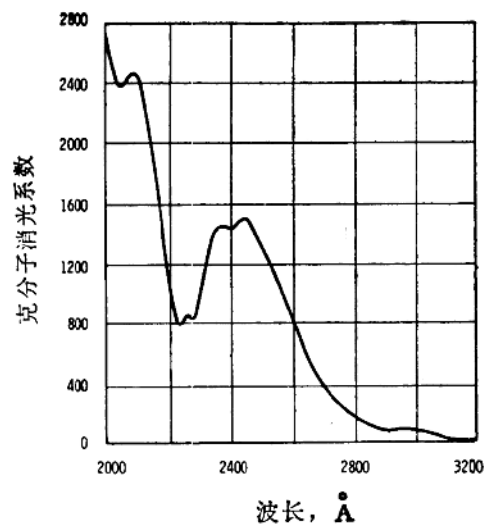


图13.1 25℃时在1M HClO_4 中 $\text{Pu}(\text{III})$ 的紫外光吸收光谱⁽¹⁾

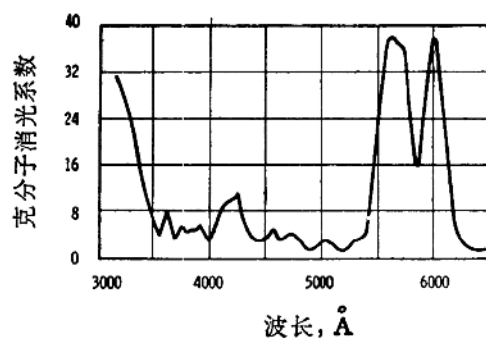


图13.2 25℃时在1M HClO_4 中 $\text{Pu}(\text{III})$ 的可见光吸收光谱⁽¹⁾

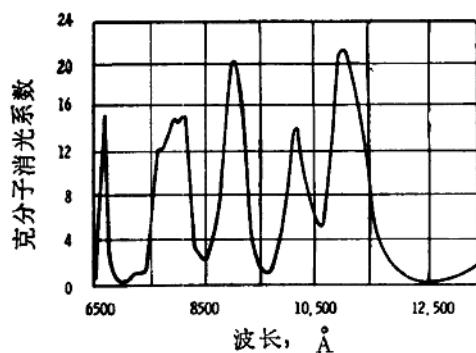


图13.3 25℃时在1M HClO_4 中 $\text{Pu}(\text{III})$ 的近红外光区吸收光谱⁽¹⁾

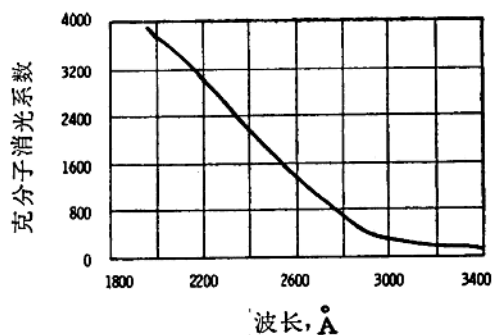


图13.4 25℃时在1M HClO_4 中 Pu(IV) 的紫外光吸收光谱⁽¹⁾

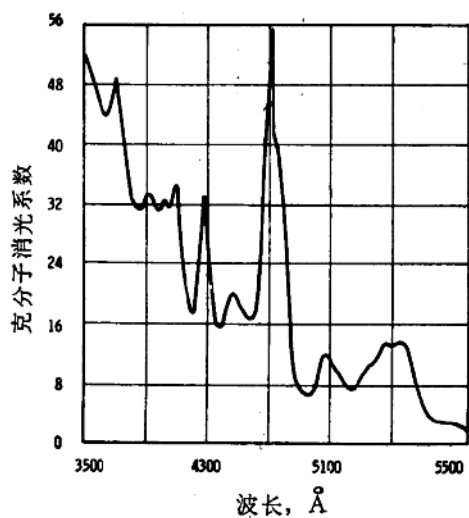


图13.5 25℃时在1M HClO_4 中 Pu(IV) 的可见光吸收光谱⁽¹⁾

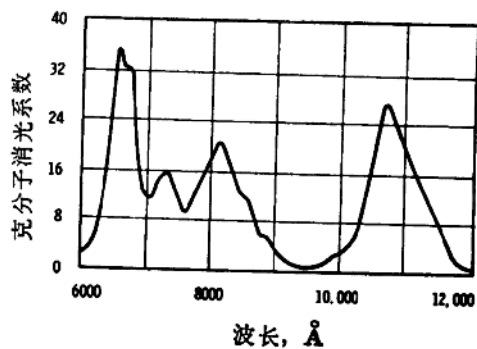


图13.6 25℃时在1M HClO_4 中 Pu(IV) 的近红外光区吸收光谱⁽¹⁾

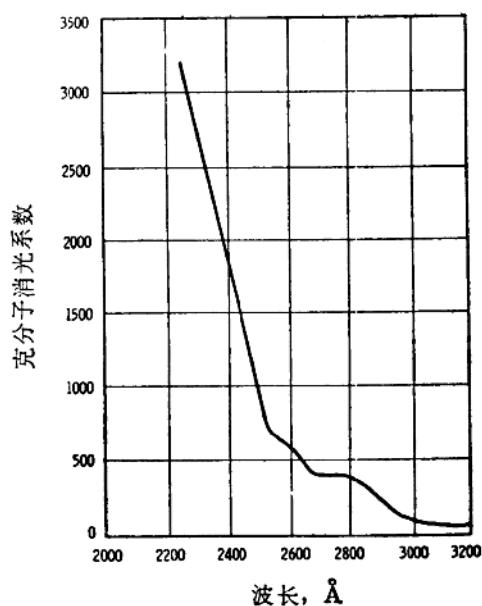


图13.7 10℃时在0.2 M HClO_4 中 Pu(V) 的紫外光吸收光谱⁽¹⁾

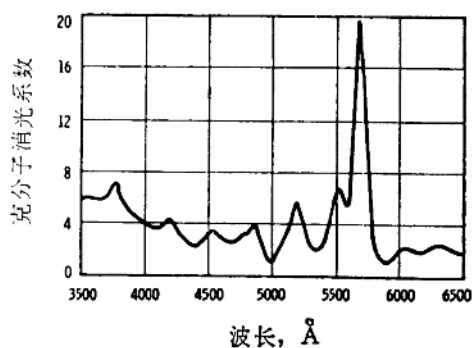


图13.8 10℃时在0.2 M HClO_4 中 Pu(V) 的可见光吸收光谱⁽¹⁾

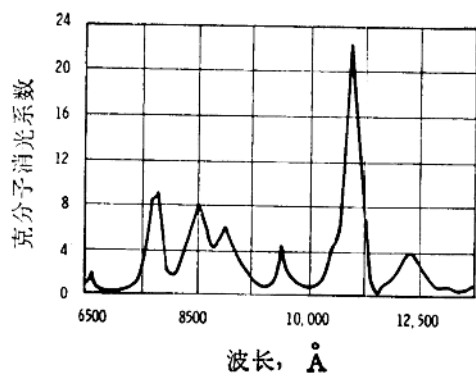


图13.9 10℃时在0.2 M HClO_4 中 Pu(V) 的近红外光区吸收光谱⁽¹⁾

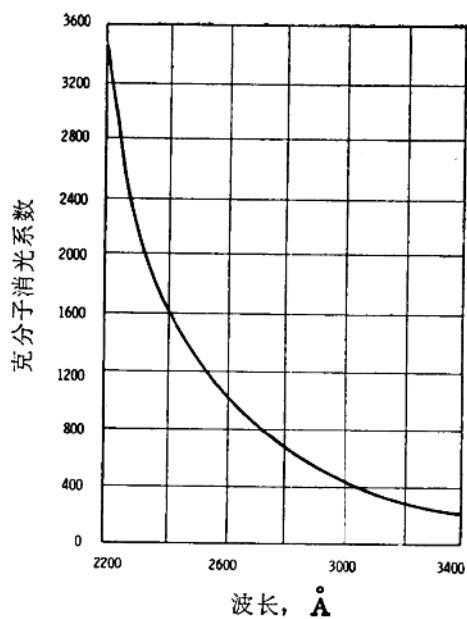


图13.10 25 °C 时在 1 M HClO_4 中 Pu(V) 的紫外光吸收光谱⁽¹⁾

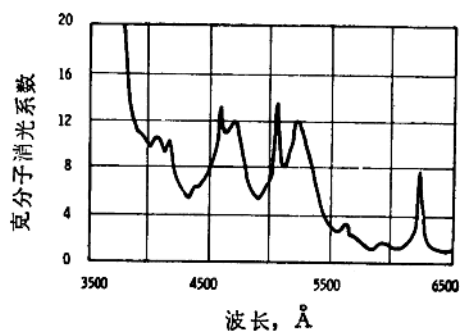


图13.11 25 °C 时在 1 M HClO_4 中 Pu(V) 的可见光吸收光谱⁽¹⁾

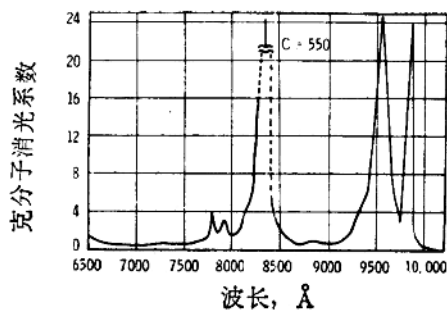


图13.12 25 °C 时在 1 M HClO_4 中 Pu(V) 的近红外光区吸收光谱⁽¹⁾

测定了在 1M HCl 中, $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ 和 $\text{Pu(III)}-\text{Pu(V)}$ 电对电位与温度之间的关系, 这些结果列于表 13.2。可以看出, 随着温度增加, $\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$ 电对电位变得更负, 而 $\text{Pu(III)}-\text{Pu(V)}$ 电对电位仅稍稍变负。某些钚离子电极反应的热力学函数扼要地介绍于表 13.3。

表 13.2 在 1 M HCl 中温度对钚表现电位值的影响

$\text{Pu(III)}-\text{Pu(IV)}$		$\text{Pu(III)}-\text{Pu(V)}$	
温度, °C	E° , 伏	温度, °C	E° , 伏
6.31	-0.94815	6.43	-1.0301
25.00	-0.97019	25.00	-1.0238
35.24	-0.98208	35.24	-1.0202
45.10	-0.99356	45.16	-1.0150

表 13.3 25°C 时钚电对的热力学函数值

电 极 反 应	ΔF 仟卡/克分子	ΔH 仟卡/克分子	ΔS 卡/克分子·度	参考 资料*
在 1 M HClO_4 中:				
$\text{Pu}^\circ + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{3+} + \frac{3}{2}\text{H}_2$	-139.9	-141.8	-6	(5)
$\text{Pu}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	22.64	13.63	-30.2	(3)
$\text{Pu}^\circ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2$	-117.2	-128.3	-37	(5)
$\text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \frac{3}{2}\text{H}_2$	70.8	78 †	24 †	(3)
$\text{PuO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	21.13	22.9	5.9	(3)
在 1 M HCl 中:				
$\text{Pu}^\circ + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{3+} + \frac{3}{2}\text{H}_2$	$\sim(-142.7)$	-141.9	—	(10)
$\text{Pu}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	22.37	14.32	-27.0	(3)
$\text{Pu}^\circ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2$	-120.6	-129.0	—	(10)
$\text{Pu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}^+ + \frac{3}{2}\text{H}_2$	70.8	78.4	25.4	(3)
$\text{PuO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{PuO}_2^{2+} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	21.04	23 †	6 †	(3)

* 引自参考资料(5)和(10)的函数值是根据不够准确电位值计算得到的, 因此应视为近似值。

† 估计值。

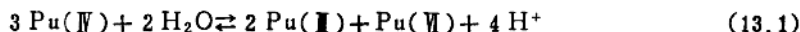
13—1.2 Pu(III) 、 Pu(IV) 、 Pu(V) 和 Pu(VI) 在溶液中的平衡

如前所述, 一定浓度的四种氧化态的钚离子可互为平衡地存在于同一溶液中。在周期表的所有元素中, 钚的这种独特行为是由两种因素造成的: ① Pu(IV) 和 Pu(V) 离子的歧化倾向, ② 钚—氧键(如 PuO_2^{2+} 和 PuO_2^+ 中存在的)形成和断裂的反应速度很慢; 若反应仅包括简单的电子转移, 那么速度就快得多了。

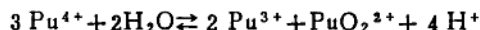
对这些反应的平衡、动力学和机理问题已经作了很多研究, 所得到的结果(在本节

中讨论)对阐明钚的溶液化学大有用处。

(a) **Pu(IV)的歧化作用** Pu(IV)歧化的总反应式如下:



或



当氢离子浓度暂不考虑时, 上述反应的平衡常数表示为:

$$K' = \frac{(\text{Pu(III)})^2 (\text{Pu(VI)})}{(\text{Pu(IV)})^3} \quad (13.2)$$

Rabideau⁽¹¹⁾测定了在HClO₄中反应的平衡常数。与早期的作者们不同^(12,13), 他对在低酸度溶液中的 α 辐射还原和水解作用作了修正。因此, 平衡常数是在Pu(IV)的转变速度 $-\frac{d(\text{Pu(IV)})}{dt}$ 与 α 辐射还原速度相等时测定的。

Pu(IV)按(13.3)式进行水解:



在离子强度为1的过氯酸溶液中, Pu(IV)的水解常数是0.031⁽¹⁴⁾; 因此, 未水解的Pu(IV)与Pu(IV)总浓度的关系为:

$$(\text{Pu}^{4+}) = (\Sigma \text{Pu(IV)}) \times \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+) + 0.031} \quad (13.4)$$

根据方程:

$$K'' = \frac{K'(\text{Pu(IV)})^3}{(\text{Pu}^{4+})^3} \quad (13.5)$$

式中, (Pu(IV))—四价钚的总浓度; (Pu⁴⁺)—未水解的Pu⁴⁺离子浓度。可以确定氢离子对歧化反应的影响; K''可由实验测得, 正如方程(13.1)预示的那样, 在酸度变化五倍的范围内, K''与氢离子浓度的4次方成正比。因此真平衡常数K可以用K''乘(H⁺)⁴得到, 所以平衡常数的公式变为:

$$K = \frac{(\text{Pu(III)})^2 (\text{Pu(VI)}) (\text{H}^+)^4}{(\text{Pu}^{4+})^3} \quad (13.6)$$

这与歧化反应方程式(13.1)一致。

Rabideau的Pu(IV)歧化反应平衡数据列于表13.4。根据这些数据得到的加权平均值K=0.0089, 它比在1.0和0.5M HClO₄中得到的值大, 因为后者未校正水解。

表13.4 25℃时在离子强度为1的HClO₄溶液中
Pu(IV)的歧化平衡常数^(3,11)

(H ⁺), M	(NaClO ₄), M	K''	K (=K''(H ⁺) ⁴)
1.000	0.000	0.0084	0.0084
0.500	0.500	0.135	0.0084
0.200	0.800	6.80	0.0109

Rabideau和Cowan⁽⁴⁾研究了在HCl中Pu(IV)的歧化作用, 找出它与氢离子浓度的依赖关系, 并由此推断Pu(IV)在HCl中的歧化机理与在过氯酸介质中相似。两者之间的主要

区别是: 在HCl溶液中可以不必校正 α 还原作用, 因为在离子强度为1的溶液中这种影响基本上不存在。这个结论与Kasha和Sheline⁽¹³⁾的相反, 有关这方面的问题将在

13-1.3节详细讨论。

HCl溶液中的歧化平衡常数列于表13.5。这些值与Connick和McVey以前的测定结果完全一致。

表13.5 25℃时在离子强度为1的HCl溶液中Pu(IV)的歧化平衡常数^(3,4)

(H ⁺), M	(NaCl), M	K ^o	K (=K ^o (H ⁺) ⁴)
1.000	0.000	$(1.75 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.00192
0.500	0.500	$(2.40 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.00180
0.200	0.800	$(7.7 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	0.00190

25℃时0.002M Pu(IV)在0.5N HCl溶液中发生歧化, 结果得到大约26.3% Pu(III)、62.7% Pu(IV), 估计Pu(V)为0.5%, Pu(VI)为10.5%, 达到平衡约需200小时⁽¹⁶⁾。同样, 2克/升Pu(IV)的0.344M HNO₃溶液在17小时内达到平衡, 平衡溶液中含12% Pu(III)、66% Pu(IV)和22% Pu(VI)⁽¹⁷⁾。在HCl和HNO₃中观察到的歧化程度较小, 是由于被络合的Pu(IV)离子比较稳定。

Rabideau和Cowan⁽⁴⁾测定了在HCl中歧化反应平衡常数与温度的关系, 其结果示于表13.6。很明显, 歧化同温度的关系很大; 温度从25℃升高到45℃时, 平衡常数增加大约70倍。

Artyukhin及其同事⁽¹⁸⁾发现Pu(IV)在HNO₃中的歧化机理也与在HClO₄中相似。歧化平衡常数和HNO₃浓度的关系示于表13.7。这些结果表明, 平衡常数反比于氢离子浓度的5.3次方, 而不是4次方。实际上由于这项工作是在离子强度未固定的溶液中进行, 并且没有对 α 还原作用、水解和硝酸根的络合作用进行校正, 因此这个矛盾并不意外。可以预测, 在浓硝酸溶液中Pu(IV)实质上不发生歧化。

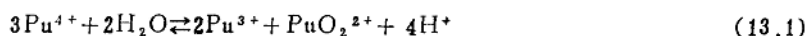
表13.6 在1M HCl中Pu(IV)歧化平衡常数与温度的关系⁽⁴⁾

温度, °C	K
6.43	3.76×10^{-5}
25.00	1.42×10^{-3}
35.24	1.35×10^{-2}
45.16	9.67×10^{-2}

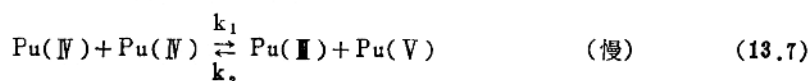
表13.7 25℃时在HNO₃中Pu(IV)的歧化平衡常数⁽¹⁸⁾

(H ⁺), M	K'
0.40	0.0045
0.30	0.049
0.20	0.41
0.10	7.8

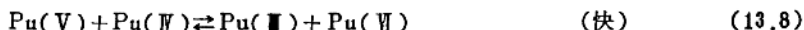
尽管Pu(IV)歧化作用的总反应是:



但Connick⁽¹⁹⁾证明这个总反应是由两个阶段反应构成, 一个慢, 一个快:



和



由于反应(13.7)形成钷-氧键,故速度缓慢。

对 α 还原作用作出校正之后, $\text{Pu}(\text{IV})$ 歧化反应速度方程为⁽³⁾:

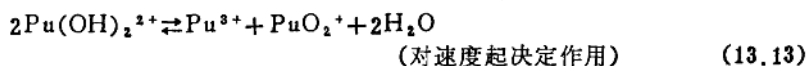
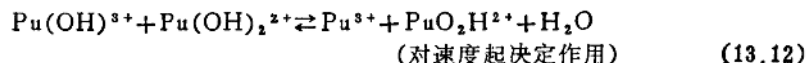
$$-\frac{d(\text{Pu}(\text{IV}))}{3dt} = (\text{Pu}^{4+})^2 \{ k_1(\text{H}^+)^{-3} + k_1'(\text{H}^+)^{-4} \} - (\text{Pu}^{3+})(\text{PuO}_2^+) \{ k_2(\text{H}^+) + k_2' \} \quad (13.9)$$

式中, $(\text{Pu}(\text{IV}))$ —四价钷总浓度;

(Pu^{4+}) —未水解的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 离子浓度。

在1M 过氯酸溶液中得到的 k_1 是 2.56×10^{-5} 克分子²/升²·秒, k_1' 是 3.9×10^{-6} 克分子³/升³·秒。

歧化的反应次序如下⁽⁴⁾:



酸度相同时, $\text{Pu}(\text{IV})$ 在HCl中的歧化速度大约是在 HClO_4 中的5.5倍⁽⁴⁾, 如在 HClO_4 中一样, $\text{Pu}(\text{IV})$ 在HCl中的歧化速度近似地与氢离子浓度的3次方成反比。值得注意的是, 虽然歧化反应平衡常数在 HClO_4 中比在HCl中大4.5倍, 但歧化反应的速度却是在HCl中较快。这个差别充分地证明: 反应完成的程度和反应速度之间常常没有联系。

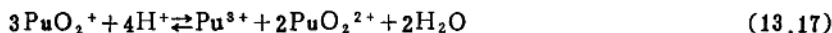
在HCl中观察到, 温度从6℃升高到45℃时, 歧化反应速度常数增加约2000倍⁽⁴⁾。根据这些数据计算了歧化反应的活化焓和活化熵分别为39仟卡/克分子和53卡/克分子·度。

在 HClO_4 -HCl混合酸中, 歧化反应速度与方程(13.16)一致⁽³⁾:

$$-\frac{d(\text{Pu}(\text{IV}))}{dt} = (\text{Pu}^{4+})^2 \{ 0.298 + 2.50(\text{Cl}^-) + 10.9(\text{Cl}^-)^2 \} \times 10^{-4} \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒} \quad (13.16)$$

Artyukin等人⁽¹⁸⁾发现, 在 HNO_3 中的歧化反应速度与在 HClO_4 中大致一样; 他们解释这一奇怪的行为是由于 $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$ 离子如同 Pu^{4+} 离子一样参与反应。但是由于作者没有对 α 辐射的还原作用进行校正, 因此所得到的这些结果只能看作是近似的。

(b) $\text{Pu}(\text{V})$ 的歧化作用 在中等酸度的溶液中, $\text{Pu}(\text{V})$ 不稳定, 按总反应(13.17)歧化:

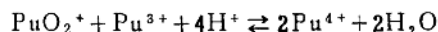


实际的反应途径与其它价态钷离子的存在情况有关⁽¹⁹⁾, 通常, 反应过程主要按下述方

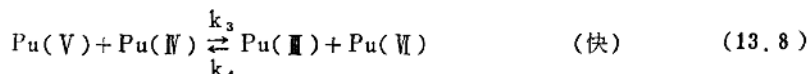
程式进行:



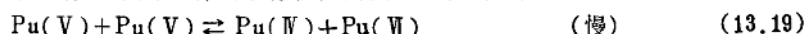
或



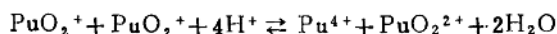
和



假如溶液中仅有Pu(V)一种离子存在, 则反应按(13.19)式非常缓慢地进行:



或



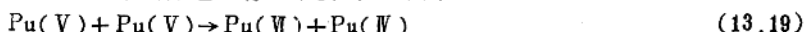
应当指出, 方程式(13.8)描述的是钚的所有四种氢化态之间的平衡。此反应在13-1.2(c)详细讨论。

当Pu(III)存在时, 歧化按反应(13.18)和(13.8)进行, 速度方程式是:

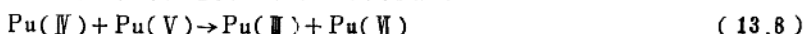
$$-\frac{d(\text{Pu(V)})}{dt} = 3k_1(\text{Pu(V)})(\text{Pu(III)}) - 3k_2(\text{Pu(IV)})^2 - \frac{d(\text{Pu(VI)})}{dt} \quad (13.20)$$

室温时, 在0.50M HCl中 k_1 值为3.5 升/克分子·分。

为了研究Pu(V)-Pu(V)反应(13.19)的机理和动力学, Rabideau⁽²⁰⁾用碘离子还原Pu(VI)制备了一个实际上没有Pu(III)的Pu(V)溶液。Pu(V)歧化反应如下:



一旦按上式形成Pu(IV), 它便立即与Pu(V)反应:



对反应(13.18)进行校正之后, Pu(V)-Pu(V)反应(13.19)的速度方程是⁽³⁾:

$$-\frac{d(\text{PuO}_2^+)}{dt} = 3k(\text{PuO}_2^+)^2(\text{H}^+) \quad (13.21)$$

这和下述反应机理一致:



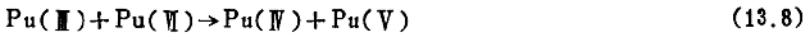
25℃时在离子强度为1的HClO₄溶液中速度常数 k 为 3.6×10^{-3} 升²/克分子²·秒; 然而, 在同样情况下, 以重水代替水作溶剂时, k 增加了0.17倍, 为 4.3×10^{-3} 升²/克分子²·秒。这个事实表明, Pu(V)歧化反应机理不是氢离子的转移⁽²⁰⁾。

当溶液温度从10℃升高到35℃时, 歧化反应的速度增加12倍左右。根据这些数据计

算反应(13.19)的活化能、活化热和活化熵分别为19.6仟卡/克分子、19.0仟卡/克分子和-5.8卡/克分子·度。

Artyukhin等人⁽¹⁸⁾研究了在HNO₃中Pu(V)的歧化速度,发现其机理与在HClO₄中相同。当HNO₃浓度从0.10M增加到0.30M时,反应(13.19)的速度从0.73升/克分子·小时增加到3.4升/克分子·小时。虽然反应速度不完全与氢离子浓度线性地成正比,但正如Rabideau指出的,这可能是由于HNO₃溶液中的离子强度不能保持恒定而造成的。如在HClO₄中所看到的,随着Pu(III)的形成和Pu(III)与Pu(V)按快速反应(13.18)的相互作用,使得歧化速度越来越快。

由于在不含有其它价态钚离子的弱酸溶液中Pu(V)的歧化速度非常慢,因此有可能制得Pu(V)的溶液,并能在足够长的时间内保存它。如前所述,用碘离子能将Pu(VI)离子还原到Pu(V)。Markin和Mckay⁽²¹⁾利用在13-1.2(c)节讨论的下述反应:



制备了仅含Pu(V)的溶液。他们用含等当量Pu(III)(由SO₂还原Pu(IV)制得)和Pu(VI)(由Pu(IV)电解氧化解到)的0.2M HNO₃溶液与0.1%磷酸三丁酯-苯溶液进行搅拌萃取。Pu(IV)一形成,便立即被萃取到有机相,这样促使反应向右推移,结果得到了Pu(V)的水溶液,它的吸收光谱表明不含有其它钚离子。

如反应式(13.19)所示, Pu(V)歧化反应平衡常数正比于氢离子浓度的4次方。因此,显著浓度的五价钚离子仅能在低酸浓度中存在也就不足为怪了。

Gevantman和Kraus⁽²²⁾研究了在HClO₄溶液中, Pu(V)的稳定性与酸度、钚浓度以及温度的相互关系。他们发现, Pu(V)在pH=1~5范围内最稳定;当pH<1.5以及pH>7时,歧化作用变快。pH=3.5的含(NO₃⁻)≤10M和(Cl⁻)≤8M的0.1克/升的Pu(V)溶液,在室温时非常稳定;6天后仅发生了微不足道的歧化。pH值不变时, Pu(V)稳定性随钚的浓度升高而显著降低。例如,0.5克/升的Pu(V)溶液(pH=3.5), 10天后基本上没有发生歧化;而5克/升Pu(V)的类似溶液,在同样的时间里, Pu(V)大约歧化了10%。特别是钚浓度较高时,升高温度同样也会导致Pu(V)的稳定性降低;在95℃时, 5克/升Pu(V)的溶液(pH=3.5)经30分钟后有99%的Pu(V)歧化,而每升含0.112克Pu(V)的溶液,在同样条件下仅有2%的Pu(V)发生了歧化。这些数据是在HClO₄介质中得到的。在硝酸根和氯离子溶液中情况应当类似,所不同的是,在后两种溶液中,由于络合作用的关系而有助于Pu(IV)维持在比较高的浓度。

(c) Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V)和Pu(VI)之间的平衡 反应(13.8)描述了钚所有四种氧化态之间的平衡:



在前面两节中,已用它解释了Pu(IV)和Pu(V)的歧化反应。由于此反应的重要性,有必要进一步加以讨论。

已测定了在各种介质中反应(13.8)的平衡常数(13.25):

$$K = \frac{(\text{Pu}^{3+})(\text{PuO}_2^{2+})}{(\text{Pu}^{4+})(\text{PuO}_2)} \quad (13.25)$$

室温时,在0.5M HCl中, $K=8.5^{(13)}$; 25℃时在0.1M HNO₃中, $K=3.2^{(18)}$ 。显然,这两个值都未对Pu(Ⅳ)的水解作过校正。Rabideau和Kline⁽²³⁾测定了在离子强度为1,但酸度不同的过氯酸溶液中的平衡常数;所得到的值在校正了Pu(Ⅳ)的水解之后,是 13.1 ± 0.08 ;在氢离子为0.1~1M范围内,此值与氢离子浓度无关。25℃时,在重水中(也校正了Pu(Ⅳ)水解), $K=40.6 \pm 1.0$,并且K值也同样与(H⁺)无关。在普通水中,K值(未校正水解)3℃时为4.3, 35℃时变为23.5;在重水中5℃时为16, 25℃时变为39。

Rabideau和Kline也研究了此反应的动力学,并指出反应的速度与每个反应物的浓度呈1次方关系:

$$-\frac{d(\text{Pu}^{4+})}{dt} = -\frac{d(\text{PuO}_2^{2+})}{dt} = k_1(\text{Pu}^{4+})(\text{PuO}_2^{2+}) - k_2(\text{Pu}^{3+})(\text{PuO}_2^{2+}) \quad (13.26)$$

25℃时,在离子强度为1的过氯酸-水和重水溶液中,得到的 k_1 和 k_2 值列于表13.8。

表13.8 25℃时,在离子强度为1的过氯酸溶液中氢离子浓度对Pu(Ⅳ)-Pu(V)反应速度的影响⁽²³⁾

(H ⁺), M	H ₂ O		D ₂ O	
	k_1 , 升/克分子·秒	k_2 , 升/克分子·秒	k_1 , 升/克分子·秒	k_2 , 升/克分子·秒
1.000	37.1	2.63	57.3	1.49
1.000	37.5	2.73	55.8	1.47
0.500	29.3	2.57	47.5	1.38
0.500	30.5	2.58	45.6	1.37
0.100	26.1	2.82	34.9	1.62
0.100	27.7	2.77	33.7	1.62
0.100	26.0	2.50		
	平均=2.66±0.09		平均=1.49±0.09	

应当指出,正反应的速度略与氢离子浓度有关,而逆反应的速度与氢离子浓度无关。正反应速度在重水中比在普通水中快,而逆反应正好相反。因此利用重水作溶剂可导致Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)的浓度比在水中高,反之亦然。

这些数据表明,在这个反应中没有H⁺的转移过程;同样,发现这个反应没有因加入Cl⁻而受到影响,这表明氯离子(作为一个桥键基)没有参与活化络合物的形成过程。

曾研究过在普通水和重水中温度对反应速度的影响。在水中当温度从3℃升高到35℃时,正反应速度大约增加15倍,逆反应速度大致增加了2倍。在重水中,当温度从5℃增加到25℃时,正反应速度增加了约4倍,而逆反应速度增加1倍左右。用这些结果计算的活化热力学数值列于表13.9中。用动力学和电位滴定法测定的反应的自由能、热焓和熵示于表13.10。

上面的讨论都指的是在HClO₄溶液中,而在络合酸(如HNO₃和HCl中),可以预料,平衡将会朝Pu(Ⅳ)相对增多的方向移动。

表13.9 Pu(Ⅲ)—Pu(Ⅳ)反应的活化热力学数值⁽²³⁾

溶 剂	ΔF^* 仟卡/克分子	ΔH^* 仟卡/克分子	ΔS^* 卡/克分子·度
水:			
正 反 应	15.3 ± 0.04	13.6 ± 0.4	- 5.7 ± 1
逆 反 应	16.86 ± 0.02	4.82 ± 0.01	-40.4 ± 0.1
重水:			
正 反 应	15.1 ± 2	11.8 ± 1	-11 ± 5
逆 反 应	17.2 ± 1	4.5 ± 0.6	-42.6 ± 2

表13.10 25℃时在离子强度为1的1 M HClO₄中, Pu(Ⅲ)—Pu(Ⅳ)反应的热力学数值⁽²³⁾

溶 剂	ΔF 仟卡/克分子	ΔH 仟卡/克分子	ΔS 卡/克分子·度
水:			
动力学数据	-1.6 ± 0.1	8.7 ± 0.3	35 ± 1
电位滴定数据	-1.51 ± 0.01	9.3 ± 1.0	36.1 ± 0.5
重水:			
动力学数据	-2.1 ± 0.1	7.2 ± 1.6	31.2 ± 4

(d) 同位素交换反应 虽然同位素交换反应,对溶液中存在离子的价态不能引起任何变化,但是通过对同位素交换的研究,能够得到关于影响氧化还原速度的因素方面的有用资料,如反应机理、类型以及溶液中钚以各种络合阴离子存在时键的牢固性等。已经研究过两种交换反应:一种是电子交换,另一种是氧交换。

(1) Pu(Ⅲ)—Pu(Ⅳ)交换 Keenan⁽²⁴⁾利用Pu²³⁸($T_{1/2}=86.4$ 年)研究了在HClO₄溶液中Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)之间的同位素交换反应。由于反应如此之迅速,以致于工作必须在 10^{-6} — 10^{-5} M的钚溶液中进行;25℃时在1 M HClO₄溶液中,即使Pu(Ⅲ)和Pu(Ⅳ)的浓度都低至 5×10^{-6} M,半交换反应期也只有0.68分。由于这些困难,这些实验数据是相当不可靠的。

发现在离子强度为2.00的溶液中,在0℃、12.5℃和25℃时,交换速度随氢离子浓度的增加而减小,说明有两个竞争反应:



和



当氢离子浓度较低时,由于下列反应(13.29)而对反应(13.28)有利。



在这些条件下, $\text{Pu}(\text{III})$ 的水解程度是很轻微的。

总的交换速度可表示为:

$$V = k_1(\text{Pu}^{3+})(\text{Pu}^{4+}) + k_2(\text{Pu}^{3+})(\text{PuOH}^{3+}) \quad (13.30)$$

其 k_1 和 k_2 值列于表 13.11。

表 13.11 $\text{Pu}(\text{III})$ — $\text{Pu}(\text{IV})$ 交换反应的速度常数⁽²⁴⁾

温度, °C	k_1 , 升/克分子·分	k_2 , 升/克分子·分
25	$(0.13 \pm 0.53) \times 10^4$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^6$
12.5	$(2.3 \pm 0.5) \times 10^4$	$(0.70 \pm 0.18) \times 10^6$
0	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^4$	$(0.80 \pm 0.14) \times 10^6$

因此速度方程可写成:

$$V = 1.8 \times 10^{10} (\text{Pu}^{3+}) (\text{Pu}^{4+}) e^{-\frac{7700}{RT}} + 1.3 \times 10^8 (\text{Pu}^{3+}) (\text{PuOH}^{3+}) e^{-\frac{2800}{RT}} \quad (13.31)$$

式中: V —速度(克分子/升·分)。

根据这些结果和 Rabideau⁽²⁵⁾ 关于 $\text{Pu}(\text{IV})$ 水解的数据, 计算得到活化热力学数值^(24,26):

$$\Delta H^* = 9.5 \text{ 仟卡/克分子};$$

$$\Delta F^* = 13.3 \text{ 仟卡/克分子};$$

$$\Delta S^* = -13 \pm 4.7 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度}.$$

交换(包括 PuOH^{3+}) 进行得较快的反应机理, 可能包括 OH^- 基的转移, 而 OH^- 的转移应该比电子的直接转移更快。

(2) $\text{Pu}(\text{IV})$ 与溶剂水中的氧交换 Masters 和 Rabideau⁽²⁷⁾ 利用富集 O^{18} 的水, 测定了在稀 HClO_4 溶液中, 水和 PuO_2^{2+} 之间氧的交换速度。因为观察到低价态铀的存在(由 α 辐射还原生成) 会使交换速度大大加快, 故全部的研究工作都是在氯气气氛中进行, 以保证 $\text{Pu}(\text{IV})$ 是铀唯一的存在形式。

发现在此体系中 H_2O — PuO_2^{2+} 之间的氧交换速度很慢。如在 23°C、离子强度为 1.45 的含 0.15M PuO_2^{2+} 的 1M HClO_4 溶液中, 半交换期是 4.55×10^4 小时。随着温度和酸度增加, 交换速度也增加; 在 83°C、离子强度为 1.45 的含 0.15M PuO_2^{2+} 的 0.21M 和 1M HClO_4 溶液中, 半交换期分别为: 1.16×10^4 小时和 4.39×10^3 小时。然而, 随着酸度和温度的增加, 氯的溶解度降低, 因而观察到的速度增加有可能是由于未被氯气氧化的低价铀离子存在所致。

实际上, 上面引证的速度值是两个不同反应过程的速度之总和: 即 PuO_2^{2+} — H_2O^* 内交换反应和由 α 辐射破坏了铀—氧键而引起的交换。由于 Pu^{238} 的 α 放射性较强, 所以发现在 Pu^{238} 溶液中的交换速度快得多, 若把此值外推到 Pu^{239} 溶液的 α 通量条件时, 结果表明辐射诱导的半交换期是 10^4 小时数量级, 与观察到的交换速度大致相等。所以

很明显,在 0.15M Pu(V) 溶液中的交换,主要是辐射诱导反应的贡献,而内交换反应的速度必定很慢。曾企图在更稀的 Pu(V) 溶液 ($1.33 \times 10^{-3}\text{M}$) 中测定交换速度,此时辐射诱导反应的贡献应该很小,但由于实验技术不可靠,未能得到有意义的结果。总而言之,所报导的交换速度显然主要是由辐射诱导反应决定的;内交换过程的半交换期至少为 10^4 小时左右,或许还更长。

在氯气不存在情况下的氧交换过程,因低价铈离子的存在而呈现自动催化状态;如 23°C 时,在 0.235M HClO_4 中的一次实验中,仅经过 215 小时后,交换就完成了 45%⁽²⁸⁾。为了确定究竟那种价态的铈离子与这种自动催化效应有关,在分别含有各种价态铈离子的 Pu(V) 溶液中进行交换速度的研究。 23°C 时,在含有 0.1158M Pu(V) 和 $3.86 \times 10^{-3}\text{M}$ Pu(III) 的 1M HClO_4 溶液中,测得的半交换期是 1737 ± 90 小时。相反,在含 0.121M Pu(V) 和 $5.29 \times 10^{-3}\text{M}$ Pu(IV) 的 1.03M HClO_4 溶液中,未观察到可测量的交换,由此得出结论: Pu(IV) 并不催化交换反应。这个结论下得可能有些草率,因为即使在已观察到有一定催化效应的 Pu(III) 溶液中,经 30 小时后,完成的交换也远远小于 1%。因此,看来对 Pu(IV) 溶液的研究应该有更长的时间。

已观察到 Pu(V) 对氧交换的催化效应比 Pu(III) 大;如 23°C 时,在含 0.106M PuO_2^{2+} 和 $5.28 \times 10^{-3}\text{M}$ PuO_2^+ 的 0.457M 的 HClO_4 溶液中,约 100 小时后交换就完成了 50%。虽然其它反应也可能有贡献,但根据这些结果和其它价态铈的反应速度数据可以断定:在所观察的 $\text{PuO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}^*$ 交换中,主要的贡献是 $\text{PuO}_2^+ - \text{H}_2\text{O}^*$ 交换,推测 $\text{PuO}_2^+ - \text{PuO}_2^{2+}$ 反应很快,因而没有可测速度的阶段。

发现氟离子能引起 Pu(V) 的氧原子有较大的活化能力。如 23°C 时、在含有 0.111M Pu(V) 的 6.5M HF 溶液中,半交换期大约为 17 小时。这个加速效应可解释为, Pu(V) 的水合离子是 $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 。在 $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中,6 个氧原子围绕在 $(\text{O}-\text{Pu}-\text{O})^{2+}$ 线形基团的轴上形成一个围拢的环 (Puckered ring)。在生成氟离子络合物过程中,氟离子将取代轴上的这些氧原子,并与轴向氧原子互相发生静电作用,结果使得 $(\text{O}-\text{Pu}-\text{O})^{2+}$ 键的离子特性降低,同时使得轴向氧原子活化。

在先用钠、铵和钡的氢氧化物沉淀,随后再以 2.7M HClO_4 溶解的 Pu(V) 溶液中,测定了氧交换。用钠和铵的氢氧化物沉淀过的溶液中,没有交换发生,这表明轴向氧原子保持它们的原样。但用氢氧化钡沉淀过的溶液中,却有 18%—50% 的氧交换,这表明在此结构中轴向和轴上的氧原子几乎相等。

在这些交换研究中所用的 Pu(V) 是 Pu(III) 臭氧氧化而制得的,利用示踪氧原子研究此反应的机理,得到了很有意义的资料。发现用臭氧氧化 Pu(III) 时, Pu(V) 的氧原子一个是由臭氧供给,而另一个是由水供给的,推测此反应是通过形成一个活化络合物而进行的;在此络合物中,臭氧中的一个氧原子直接与铈离子结合,而不是通过铈离子水合配位体的简单电子转移。 Pu(III) 臭氧氧化反应速度与氢离子浓度成反比。

13—1.3 辐射对溶液中铈氧化态的影响

除上面所讨论的歧化反应外,溶液中铈离子的氧化态也受到它自身的 α 辐射或外部

的 γ 和X射线辐射的影响。所有这些辐射对钚溶液的处理过程和贮存都很重要。

(a) α 辐射效应 半衰期为24360年的 Pu^{239} ,放射出的 α 粒子,大多数具有5.15兆电子伏特的能量,其蜕变速度近似为137000蜕变/微克·分。在0.001M(0.24克/升)的钚溶液中,释放出的能量是 1.8×10^{14} 电子伏特/分;具有这样能量逸散速度的 α 辐射能改变溶液中钚的氧化态,这是毫不奇怪的。虽然在某些情况下,已经观察到 α 辐射能引起氧化作用,但最普遍的影响是引起平均氧化数的降低,平均氧化数的定义是:

$$\text{Ox}^- = \frac{3(\text{Pu}^{3+}) + 4(\text{Pu}^{4+}) + 5(\text{PuO}_2^+) + 6(\text{PuO}_2^{2+})}{\Sigma(\text{Pu})} \quad (13.32)$$

Kasha⁽¹²⁾发现在0.5—2M HClO_4 中,平均氧化数的平均变化是每天0.018,相当于G值为3.2当量/100电子伏特。后来,Pages⁽²⁹⁾在研究 α 辐射还原 $\text{Pu}(\text{VI})$ 溶液的速度时,证实了这个值,并且发现还原历程与辐射总剂量有关。把少量 Po^{210} ($T_{1/2}=139$ 天)——一个更强的 α 放射体加入到 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的溶液中,可在相当短的时间内获得高辐照剂量。剂量很弱时, $\text{Pu}(\text{V})$ 是唯一的还原产物。剂量高于 20×10^{18} 电子伏特/厘米³时, $\text{Pu}(\text{IV})$ 是主要的辐射还原产物,当剂量高于 70×10^{18} 电子伏特/厘米³时,溶液中的还原产物主要是 $\text{Pu}(\text{III})$ 。在有空气和没有空气存在的两种情况下,都得到了相同的结果。

Rabideau⁽²⁰⁾观察到在离子强度为1的过氧酸溶液中, $\text{Pu}(\text{VI})$ 被它自身的 α 辐射还原到 $\text{Pu}(\text{V})$,其速度大约为每天1.5%。开始时 $\text{Pu}(\text{V})$ 浓度增加的速度与 $\text{Pu}(\text{VI})$ 还原速度相等,然而随着 $\text{Pu}(\text{V})$ 浓度的增加, $\text{Pu}(\text{V})$ 歧化到 $\text{Pu}(\text{IV})$ 和 $\text{Pu}(\text{VI})$ 的速度变快,并与 $\text{Pu}(\text{V})$ 浓度的平方成正比。由这样方式生成的 $\text{Pu}(\text{IV})$ 又可能与 $\text{Pu}(\text{V})$ 反应生成 $\text{Pu}(\text{III})$ 和 $\text{Pu}(\text{VI})$ 。因此, $\text{Pu}(\text{V})$ 是 α 辐射还原的通常产物,而低价钚的形成主要是由于 $\text{Pu}(\text{V})$ 的歧化结果。

Rabideau及其同事⁽²⁰⁾发现,25℃时在含有0.01M左右钚($\text{Ox}^-=4.0$)的1M HClO_4 溶液中,平均氧化数每天减少0.014,直至达到氧化数为3.02—3.05的稳态。值得注意的是,这个速度是不变的,并且不受某些因素的影响。

有溶解氧存在的溶液与用氯气饱和的溶液很相似,不能改变还原速度。当 $\text{Cr}(\text{III})$ 存在时, α 还原速度也没有改变。若溶液的平均氧化数超过稳态值,则发现还原速度与溶液的平均氧化数无关;此时, $\text{Pu}(\text{VI})$ 溶液象 $\text{Pu}(\text{IV})$ 溶液一样,以相同的速度被还原。同样,酸度从1增加到3M,钚的浓度从0.01增加到0.04M,温度从5℃升高到45℃时,对还原速度皆无明显的影响。

在稀酸溶液中,钚离子的 α 辐射还原作用,看来主要是由于水的辐射分解生成的 H_2O_2 的作用⁽²⁹⁾,通常所观察到的诱导期是由于 H_2O_2 还原速度很慢造成的。水的其它辐射分解产物也参与反应,如原子氢和 HO_2 的作用同其它还原剂一样; OH 基能使还原产物 $\text{Pu}(\text{V})$ 重新氧化到 $\text{Pu}(\text{VI})$ 。Rabideau等人⁽²⁰⁾发现,在这类稀酸溶液中, H_2O_2 的浓度与温度的依赖关系较大,而与酸度的依赖关系较小,但两个因素对还原速度的影响都很不明显。这个发现未必和上述机理有矛盾,因为作者使用的溶液中含有高