

# ПОВЕДЕНИЕ ПЛУТОНИЯ(V) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. А. А. Бессонов\*, В. П. Шилов\*\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4  
e-mail: \*bessonov\_ipc@mail.ru, \*\*ShilovV@ipc.rssi.ru,*

Поступила в редакцию 10.05.2022, после доработки 10.11.2022, принята к публикации 23.11.2022

Проанализированы опубликованные данные по способам получения Pu(V), формам существования в разных средах, комплексообразованию его с неорганическими и органическими лигандами, включая катион-катионные комплексы. Рассмотрены реакции диспропорционирования и реакции с окислителями и восстановителями в водных растворах и водно-органических средах, реакции восстановления в растворах, близких к нейтральным, на поверхности минеральных частиц, фото- и радиационно-химическое поведение. Среди нерешенных проблем – изучение устойчивости Pu(V) в растворах фторидов,  $H_3PO_4$ , паравольфрамата, некоторых гетерополисоединений, комплексонов, порфиринов, природных соединений, а также в системах ТБФ–разбавитель.

**Ключевые слова:** плутоний(V), растворы, формы существования, комплексы, потенциалы, окислительно-восстановительные реакции, кинетика.

**DOI:** 10.31857/S003383112301001X, **EDN:** OFVDHS

## ВВЕДЕНИЕ

Пятивалентное состояние плутония в водных кислых и щелочных растворах термодинамически неустойчиво. Поэтому химия Pu(V) в водных средах исследована не столь обширно по сравнению с другими степенями окисления. В то же время знание химии водных растворов Pu(V) представляется весьма полезным. Pu(V) неизбежно возникает при восстановлении Pu(VI) или окислении Pu(IV). Выбор наиболее подходящих условий существования Pu(V) необходим при синтезе его соединений, при работе с экстракционными системами. Знание свойств иона Pu(V) позволяет прогнозировать его поведение в окружающей среде (гео- и биосфере).

В обзоре [1] обобщены свойства Pu(V), накопленные к началу XXI века, но рассмотрены они довольно кратко. С того времени появились работы, в которых предложен новый способ получения Pu(V), изучена структура гидратированного  $PuO_2^+$  и устойчивость ионов Pu(V) в водных растворах, содержащих сильнокомплексующие лиганды, а также в водно-органических средах, исследованы восста-

новление и сорбция Pu(V) в растворах, близких к нейтральным, на поверхности минеральных частиц. Восполнить возникший пробел в обобщении вновь накопленных результатов призван данный обзор. Чтобы картина была по возможности полной, в обзоре упомянуты ранние работы.

**Способы получения Pu(V).** Растворы Pu(V) можно приготовить электролитическим восстановлением Pu(VI) в 0.5 моль/л HCl и в солянокислом растворе при pH 2.25 [2] или в растворе  $HClO_4$  (pH около 3) [1]. Потенциал рабочего электрода необходимо поддерживать на уровне 0.78 относительно нормального водородного электрода (НВЭ), необходимо также регулировать pH во время электролиза [1]. Электрохимическое восстановление при потенциале 0.18 В относительно НВЭ 1.9 ммоль/л Pu(VI) в растворе 0.1 моль/л  $K_2CO_3$  и 1.3 ммоль/л Pu(VI) в растворе 1 моль/л  $K_2CO_3$  приводит к выпадению  $KPuO_2CO_3 \cdot nH_2O$  и  $K_3PuO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$  соответственно [3].

$H_2$  восстанавливает Pu(VI) до Pu(V) в растворах 0.5 моль/л HCl в присутствии платинированной платины [2]. При этом накапливаются Pu(IV)

и Pu(III) [2]. Для восстановления Pu(VI) до Pu(V) используются  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH 3) [2],  $\text{I}^-$  (pH > 2) [2, 4], в слабнокислых растворах гидразин, гидроксилламин,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  [2], гидрохинон [4], 8-оксихинолин, 8-оксихинолинсульфоновая кислота [5], ЭДТА [6],  $\text{HNO}_2$  [1], N-алкилфенотиазин [7], а также эквивалентное количество U(IV) [1]. При избытке Pu(VI) железо(II) восстанавливает его до Pu(V) [1].

В работе [8] описан сонохимический метод получения Pu(V) – действием ультразвука на слабнокислый раствор Pu(VI) в атмосфере Ar–O<sub>2</sub>.

**Структура иона Pu(V).** Из данных, представленных в обзоре [1], следует, что в растворе кислоты, не образующей комплексов (хлорной или трифторсульфоновой), Pu(V) существует в виде иона плутоноила  $\text{PuO}_2^+\text{aq}$ . По оценке, эффективный заряд центрального атома составляет 2.2+.  $\text{PuO}_2^+$  представляет собой *транс*-диоксокацион, что установлено на основе рентгенографического исследования соединения  $\text{KPuO}_2\text{CO}_3$ . Пара Pu(VI)/Pu(V) обратима, окислительно-восстановительный потенциал ее не зависит от концентрации ионов водорода (за исключением области гидролиза). Структурный анализ растворов, использующий EXAFS-спектроскопию, позволил определить число координированных молекул воды (n) и расстояние Pu–O в аква-ионе. EXAFS-данные показывают наличие двух коротких связей Pu=O длиной 1.81(1) Å, относящихся к *транс*-диоксоиону. К атому плутония координированы четыре молекулы воды, при этом длина связи Pu–O составляет 2.47(1) Å [1]. Точно такие же длины связей для Pu–O и гидратное число 4 получены методом EXAFS в работе [8]. Но в работе [9] для  $\text{PuO}_2^+$  и  $\text{NpO}_2^+$  даны расстояния An=O 1.82 и 1.84 Å и расстояния An–O (вода) 2.51 и 2.53 Å соответственно.  $\text{PuO}_2^+$  и  $\text{NpO}_2^+$  в воде существуют в виде пентагидратированных ионов.

В дополнение к противоречивым результатам, полученных методом EXAFS, в работе [10] установлено, что интенсивность полос в спектрах поглощения твердых соединений и растворов Pu(V) близки друг к другу, координационным полиэдром атома плутония и в кристаллах, и в растворах является пентагональная бипирамида.

Формальные потенциалы пар Np(VI)/(V) и Pu(VI)/(V) [11] в растворах ацетонитрил–вода и этанол–вода, содержащих 0.01 моль/д  $\text{HClO}_4$ , сни-

жаются одинаково с уменьшением доли воды до 10–12 и 3–4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  в первом и втором растворителе соответственно. Это свидетельствует о том, что гидратные числа у An(VI) и An(V) одинаковые, у  $\text{NpO}_2^+$  и  $\text{PuO}_2^+$  гидратное число равно 5.

**Спектроскопические свойства Pu(V).** Оптический спектр поглощения ионов  $\text{PuO}_2^+\text{aq}$  характеризуется наличием острых, но не очень интенсивных полос. Параметры двух из них для раствора 0.2 моль/л  $\text{HClO}_4$  при 10°C приведены ниже [1].

$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Ширина полос на полувысоте, нм	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
569	8.6	19
1131	32	21

Необходимо отметить, что при переходе к комплексообразующим средам, например, к раствору ЭДТА при pH 5 [12] или ацетата лития [13], вид полосы при 569 нм меняется мало, но полоса при  $\lambda$  1100–1200 нм расщепляется на три компоненты.

В спектре комбинационного рассеяния (Раман-спектре)  $\text{PuO}_2^+$  в 1 моль/л  $\text{ClO}_4^-$  наблюдается частотный сдвиг при 748 см<sup>-1</sup> [1].

**Гидролиз и комплексообразование Pu(V).** Методом потенциометрического титрования раствором щелочи для реакции (1) определена константа гидролиза:



$$K_{\text{гидр}} = [\text{PuO}_2\text{OH}][\text{H}^+]/[\text{PuO}_2^+]. \quad (2)$$

$\text{p}K_{\text{гидр}} = 9.73 \pm 0.10$  [1, 14]. Сообщается о существовании смешанных гидроксидно-карбонатных комплексов, таких как  $\text{PuO}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{4-}$  или  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{3-}$ , но их константы устойчивости не определены [1]. Сведений о термодинамике гидролиза Pu(V) нет.

Низкий заряд  $\text{PuO}_2^+$  (и эффективный заряд атома Pu +2.2) не способствует образованию устойчивых комплексов с одно- и двухзарядными анионами. Более высокой прочности следует ожидать от комплексов Pu(V) с анионами амино-N-поликарбоновых кислот.

В табл. 1 представлены опубликованные данные о прочности комплексов Pu(V) с анионами (А) разных классов, т.е. константы устойчивости  $\beta$ , где

$$\beta = [\text{PuO}_2\text{A}^{1-n}]/([\text{PuO}_2^+][\text{A}^{n-}]) \quad (3)$$

и  $\beta^0$  – константы образования при ионной силе  $I = 0$ .

**Таблица 1.** Константы устойчивости комплексов Pu(V) при 25°C

Ион (молекула)	Среда	<i>I</i> , моль/л	lgβ	lgβ <sup>0</sup>	Ссылка
PuO <sub>2</sub> Cl	NaCl	1.0	0.40 ± 0.07		[14]
PuO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaClO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			1.26 ± 0.11	[14]
PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.5	4.60 ± 0.04	5.12 ± 0.14	[1]
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>			7.5	5.025 ± 0.92	[1]
PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0.37	4.433 ± 0.089	4.947 ± 0.099	[14]
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	NaCl	0.37	6.435 ± 0.100	6.341 ± 0.100	[14]
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	NaCl	0.37	7.735 ± 0.221	5.607 ± 0.162	[14]
PuO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	0.1	2.39 ± 0.04		[14]
PuO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1.0	1.58 ± 0.05		[14]
PuO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		0.05	4.52		[15]
PuO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>		0.05	7.38		[15]
PuO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		0.1	3.88		[16]
PuO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>		0.1	6.70		[16]
PuO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>		0.2	3.84		[16]
PuO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>		0.2	6.78		[16]
PuO <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	0.9 M NaNO <sub>3</sub>		-0.21 ± 0.10		[14]
PuO <sub>2</sub> IDA <sup>-a</sup>			6.2		[1]
PuO <sub>2</sub> NTA <sup>2-b</sup>			6.8		[1]
PuO <sub>2</sub> Y <sup>3-в</sup>	KCl	0.1	12.9 ± 0.1		[1]
PuO <sub>2</sub> HY <sup>2-</sup>		0.1	4.80 ± 0.01		[17]

<sup>a</sup> IDA – иминодиацетат.

<sup>b</sup> NTA – нитрилотриацетат.

<sup>в</sup> Y – этилендиаминтетраацетат.

Значения β немного растут по мере увеличения заряда аниона. Повышение ионной силы уменьшает значения β.

Кроме приведенных в табл. 1 комплексов имеется сообщение об образовании пероксидного комплекса Pu(V) [18]: 7.4 × 10<sup>-4</sup> моль/л Pu(V) в растворе 1.5 моль/л NaOH + 0.25 моль/л H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 0°C. Из водных растворов получены кристаллические соединения, в состав которых входили формиат- [19], ацетат- [20], малонат- [21, 22] и фталат-ионы [23], что свидетельствует о существовании комплексных ионов Pu(V) с этими анионами.

Интересной особенностью ильных катионов пяти- и шестивалентных актинидов является их способность образовывать друг с другом и некоторыми катионами *d*- и *f*-элементов катион-катионные комплексы. При взаимодействии Pu(IV) с Cr(VI) в растворе HClO<sub>4</sub> возник катион CrOPuO<sup>4+</sup>, который был выделен методом ионного обмена. При помощи фотоакустической спектроскопии оценили константу равновесия, равную 2.2 ± 1.5 л·моль<sup>-1</sup>, для

взаимодействия PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> с UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> в растворе 6 моль/л NaClO<sub>4</sub> [1].

*Термодинамические параметры Pu(V) и окислительно-восстановительные потенциалы пар плутониевых ионов*

В водном растворе образование иона PuO<sub>2</sub><sup>+</sup><sub>aq</sub> характеризуется следующими термодинамическими параметрами (*T* = 298.15 K): Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup> = -852.6 ± 2.9 кДж·моль<sup>-1</sup>, Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup> = -910.1 ± 8.9 кДж·моль<sup>-1</sup>, S<sup>0</sup> = 1 ± 30 Дж·K<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> [1, 24] при условии S<sup>0</sup>(H<sup>+</sup><sub>aq</sub>) = 0 [24], кроме того, Δ<sub>r</sub>S<sup>0</sup> = -192.9 Дж·K<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Определение термодинамических данных для Pu(V) затруднительно из-за его реакции диспропорционирования во многих водных системах. В работе [25] показано, что можно моделировать поведение Pu(V) в растворах NaCl или NaClO<sub>4</sub>, если использовать параметры ионного взаимодействия Питцера для Np(V) в таких растворах.

Стандартные потенциалы, E<sup>0</sup>, пар PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>, PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/Pu<sup>4+</sup> и Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup> оцениваются величинами

**Таблица 2.** Формальные потенциалы пар,  $E^\Phi$ , В (относительно НВЭ)

Среда	VI/V	V/IV	IV/III	Ссылка
1 моль/л $\text{HClO}_4$	0.913(5)	1.172(8)	0.9821(5)	[1]
1 моль/л $\text{HCl}$	0.912	1.190	0.970	[1]
1 моль/л $\text{HNO}_3$	0.920	1.188	0.914	[1]
1 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.852	–	0.731	[26]
1 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1 моль/л $\text{H}_3\text{PO}_4$	0.818	–	0.645	[26]
$\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$	0.916	1.74	–	[27]
0.05 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.334			[28]
1 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.35			[29]
2 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.35			[30]
0.1 моль/л $\text{K}_2\text{CO}_3$	0.30			[3]
1 моль/л $\text{K}_2\text{CO}_3$	0.32	0.6		[3, 31]
1 моль/л $\text{NaOH}$	0.23 и 0.21	–	–	[32, 33]
4 моль/л $\text{NaOH}$	–	0.44	–	[32]
4 моль/л $\text{NaOH}$	–	0.26–0.29		[34]
10.1 моль/л $\text{NaOH}$	0.20	–	–	[35]
2.5 моль/л $\text{LiOH}$	0.2519	–	–	[36]

0.936(5), 1.031(10) и 1.047(4) В [24]. В табл. 2 приведены формальные потенциалы,  $E^\Phi$ , этих пар в растворах разного состава.

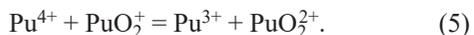
#### Окислительно-восстановительные реакции $\text{Pu(V)}$

**Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$ .** Потенциал пары VI/V не зависит от концентрации  $\text{H}^+$  (до начала гидролиза  $\text{PuO}_2^{2+}$  аq), потенциал пары V/IV резко увеличивается с ростом  $[\text{H}^+]$ . В растворах с pH 3.5–7  $\text{Pu(V)}$  становится кинетически устойчивым. В растворах с  $[\text{H}^+] > 0.1$  моль/л протекает реакция



Реакция (4) медленная, происходит с разрывом связей и перестройкой структуры.

Накопившийся  $\text{Pu(IV)}$  вступает в реакцию с  $\text{Pu(V)}$ :



Реакция (5) протекает в результате переноса электрона и сопровождается изменением гидратного окружения ионов плутония. Эти процессы быстрые, поэтому скорость реакции (5) выше скорости реакции (4). Реакция исчезновения  $\text{Pu(V)}$  описывается выражением



Появление в растворе  $\text{Pu}^{3+}$  вызывает еще одну реакцию:



К концу процесса  $[\text{Pu(V)}]$  уменьшается, равновесие (5) смещается влево, стехиометрия реакции диспропорционирования передается уравнением (4).

Для расчета равновесных концентраций разных валентных форм плутония предложены алгебраические уравнения, учитывающие начальные концентрации участников процесса. Некоторые из уравнений можно найти в обзоре [1].

Кинетика диспропорционирования  $\text{Pu(V)}$  в растворах 0.2–1.0 моль/л  $\text{HClO}_4$  при ионной силе 1.0 исследована в работе [37].  $\text{Pu(V)}$  получали восстановлением  $\text{Pu(VI)}$  иодид-ионами. За реакцией наблюдали по изменению потенциала пары  $\text{Pu(VI)/(V)}$ . В начальный момент скорость передается выражением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 3k'[\text{Pu(V)}]^2. \quad (8)$$

По найденным значениям  $k'$  при 25°C рассчитаны величины  $k_4 = k'/[\text{H}^+] = (3.61 \pm 0.19) \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Энергия активации в диапазоне 10–35°C составляет 82 кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H^* = 79.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^* = -24.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Для механизма реакции (4) предложена схема [37]



Далее идет реакция (5), к концу процесса она протекает справа налево.

В растворе  $\text{D}_2\text{O}$  реакция (6) немного ускоряется [37]. Этот результат подтверждает перенос электрона в стадии (10).

Квантово-химические расчеты показали [38], что реакция (4) протекает через образование димера, за которым следует два протонирования при осевых атомах кислорода донорного актинил-иона. Перенос электрона происходит после первого протонирования.

В азотнокислых растворах диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  носит такой же характер, что и в хлорнокислых растворах. Например, в растворе 0.1–0.3 моль/л  $\text{HNO}_3$  + 0.2 моль/л  $\text{NaNO}_3$  и комнатной температуре  $\text{Pu(V)}$  получали по реакции  $\text{Pu(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2$  (рН 3–4). Константа скорости  $k'$  меняется от  $0.2 \times 10^{-3}$  до  $0.95 \times 10^{-3}$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [39],  $k = k'/[\text{H}^+]$  и составляет  $2 \times 10^{-3}$  и  $3.2 \times 10^{-3}$  л $^2$ ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$  соответственно.

Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  изучено в растворах 1–2 моль/л  $\text{HNO}_3$  + 5–50 ммоль/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [40]. Ионную силу  $I = 2$  поддерживали добавлением  $\text{KNO}_3$ . В этих растворах  $\text{Pu(IV)}$  связывается в оксалатный комплекс, равновесие (5) сдвинуто влево,  $\text{Pu(V)}$  существует в виде  $\text{PuO}_2^+\text{aq}$ . Реакция (7) исключается. При завершении процесса  $\text{Pu(V)}$  переходит в  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ . За реакцией следили по накоплению  $\text{Pu(IV)}$ . Скорость описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k'[\text{Pu(V)}]^2. \quad (12)$$

В растворе 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  + 1 моль/л  $\text{KNO}_3$  + 5–50 ммоль/л  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (25°C)  $2k' = 4.72 \times 10^{-3}$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ , или  $k = k'/[\text{H}^+] = 2.36 \times 10^{-3}$  л $^2$ ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$ , что ниже, чем в растворе  $\text{HClO}_4$ . Это связано, вероятно, с изменением среднего коэффициента активности  $\text{H}^+$  и  $\text{PuO}_2^+$ .

В средах, содержащих анионы-комплексобразователи, например, в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , при электрохимическом восстановлении  $\text{Pu(VI)}$  до

$\text{Pu(V)}$  протекает только реакция (4) со скоростью, передаваемой уравнением (12) [26]. В растворе 0.35 моль/л  $\text{HClO}_4$  при комнатной температуре рост  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  от 1 до 5 моль/л увеличивает  $2k'$  от 0.77 до 217 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Добавление  $\text{H}_3\text{PO}_4$  повышает  $2k'$ . Значительное ускорение реакции (4) вызвано образованием комплексов  $\text{PuO}_2^+$  с ионами  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

В растворах ненасыщенного фосфорвольфрамата  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , L, плутоний(V) диспропорционирует [41] со скоростью, описываемой уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k'[\text{Pu(V)}]. \quad (13)$$

Скорость мало меняется в диапазоне рН 0.7–4. В растворе 0.5 ммоль/л  $\text{Pu(V)}$  + 2 ммоль/л L (оценено по рис. 5 работы [41])  $2k' = 1.7 \times 10^{-3}$  с $^{-1}$ . Для раствора 0.5 ммоль/л  $\text{Pu(V)}$  и 1.2–9.5 ммоль/л L (найденно по рис. 4 работы [41])  $2k' = 2k[\text{L}]^{0.84}$ . Энергия активации 78 и 64 кДж/моль при рН 2 и 4 соответственно. Механизм реакции требует дальнейшего изучения.

Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  исследовано в работе [16].  $\text{Pu(V)}$  готовили по реакции  $\text{Pu(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2$  (рН 4). Из-за связывания  $\text{Pu(IV)}$  в оксалатный комплекс равновесие (5) сдвинуто влево. Образовавшийся  $\text{Pu(VI)}$  способен восстанавливаться ионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  до  $\text{Pu(V)}$  [42]. Но при 20–30°C эта реакция медленная. Скорость реакции (4) описывается уравнением (12). В растворе 0.123 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 25°C значение  $2k'$  увеличивается от 0.5 до 4.58 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  с ростом рН от 0.81 до 1.84, дальнейшее повышение рН до 4.15 снижает  $2k'$  до 0.14 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [16]. Порядок по  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  при рН > 3.4 равен 0, в более кислых средах увеличивается, при рН 1.5 приближается к 2. Энергия активации в растворе 0.123–0.246 моль/л  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  с рН 3.1–3.7 (14.4–34.8°C) равна 57 кДж/моль. Предполагается [16], что реагируют  $\text{PuO}_2\text{HC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$ .

Диспропорционирование  $\text{Pu(V)}$  в растворах  $\text{HClO}_4$  +  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  с рН 2–5.5 изучено в работе [43].  $\text{Pu(V)}$  готовили восстановлением  $\text{Pu(VI)}$  иодид-ионами. Полученные результаты согласуются с данными работы [16], энергия активации 42 кДж/моль.

В растворе 0.01 моль/л  $\text{Li}_2\text{DPA}$  ( $\text{H}_2\text{DPA}$  – пиридин-2,6-дикарбоновая кислота) (рН 4.3) плутоний(V) образует комплексы  $\text{PuO}_2\text{DPA}^-$  и  $\text{PuO}_2(\text{DPA})_2^{3-}$  и медленно диспропорционирует на

Pu(IV) и Pu(VI) [44]. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка (12). При 45°C ( $I = 1.0$ ) константа скорости  $2k'$  меняется от 5.06 до 0.043 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> с ростом  $p[H^+]$  от 2.20 до 4.2. В координатах  $p[H^+] - \lg(2k')$  значения  $2k'$  лежат на прямой с наклоном  $-1$ , т.е. скорость реакции следует 1-му порядку по  $[H^+]$ . Энергия активации 72.3 кДж/моль (18–45°C).

В водно-органических растворах равновесие (4) зависит от содержания H<sub>2</sub>O, наличия в системе H<sup>+</sup>, гидролиза ионов и от комплексообразования с анионами.

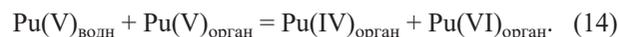
В растворах 1–17 моль/л CH<sub>3</sub>COOH, HAc, Pu(V) диспропорционирует с образованием Pu(VI) и Pu(IV) [45]. В растворах 1–4 моль/л HAc реакция до конца не доходит, в растворах 6–17 моль/л HAc она протекает полностью. Скорость реакции описывается уравнением (12). На убыль Pu(V) в растворе 6 моль/л HAc Pu(VI) не оказывает влияния и замедляет убыль в 15 моль/л HAc, что связано с образованием катион-катионного комплекса Pu(V)–Pu(VI). Но Pu(IV) ускоряет реакцию в растворах HAc любой концентрации благодаря реакции Pu(V) + Pu(IV). С переходом от 1 к 16 моль/л HAc при 20°C  $2k'$  растет от  $9.2 \times 10^{-7}$  до 0.29 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Энергия активации  $46 \pm 2$  кДж/моль (20–45°C). В реакции участвуют комплексы Pu(V) с Ac<sup>-</sup> и HAc. Ускорение в растворах HAc связано с уменьшением  $[H_2O]$  и низкой диэлектрической постоянной HAc.

Диспропорционирование Pu(V) в растворах HAc + LiAc [13], HCOOH [46], HCOOH + Li(Na)HCO<sub>2</sub> [47] носит подобный характер.

В метанольном растворе HCl плутоний(V) диспропорционирует с образованием Pu(IV) и Pu(VI) [48]. За реакцией следили по накоплению Pu(VI). Скорость описывается уравнением (12). При комнатной температуре в растворе CH<sub>3</sub>OH, содержащем 0.01 об% H<sub>2</sub>O и 0.24 ммоль/л Pu(V),  $k'$  увеличивается от 3 до 60.7 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> с ростом  $[HCl]$  в пределах 0.070–0.173 моль/л и падает от 24.8 до 3.5 л·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-2</sup> с повышением  $[H_2O]$  от 0.01 до 2.0 об% в растворе 0.118 моль/л HCl. Энергия активации 88 кДж/моль (25–40°C). Добавки ацетонитрила или бензола ускоряют реакцию, что связано с низкими диэлектрическими постоянными растворителей.

Диспропорционирование Pu(V) в присутствии ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты, Д2ЭГФК, нанесенной на гидрофобизированный силикагель, изучено в работе [49]. Отношение фаз жидкая : твердая = 1 : 1. Концентрацию Pu в растворе определяли радиометрически. Было показано, что в системе протекает реакция (4). Д2ЭГФК быстро экстрагирует образующиеся Pu(IV) и Pu(VI), в растворе остается только Pu(V). Скорость реакции в растворе 0.55–1.65 моль/л HNO<sub>3</sub> описывается уравнением (12),  $2k' = 2k[H^+]$  изменяется от 0.14 до 0.43 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Отсюда  $k = 0.128$  л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, что в десятки раз превышает  $k$  в гомогенных растворах.

Диспропорционирование Pu(V) в присутствии триизоамилфосфиноксида, ТИАФО, и других экстрагентов, нанесенных на гидрофобизированный силикагель, изучено в работах [50, 51]. Предполагается, что устанавливается равновесие между Pu(V)<sub>водн</sub> и Pu(V)<sub>орган</sub>. Далее идет реакция



Pu(V) неустойчив в растворах NaOH и диспропорционирует. Кинетика этой реакции изучена в работе [52]. Pu(V) получали взаимодействием Pu(VI) с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в щелочной среде. Pu(V) превращается в растворенный Pu(VI) и осадок гидроксида Pu(IV).

В щелочных средах Pu(V) существует в виде ионов PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>2-</sup> и PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>3-</sup>, свежесозданный Pu(IV) – в виде Pu(OH)<sub>4</sub>, Pu(VI) – в виде PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> [53], поэтому реакция диспропорционирования может быть представлена следующим образом:



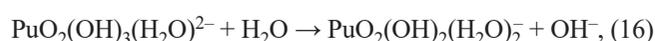
Начальная скорость реакции описывается уравнением (12). Найдено, что  $2k'$  резко растет от 0.013 до 555 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при снижении  $[NaOH]$  от 7.6 до 0.507 моль/л (22°C).

Порядок скорости реакции по ионам OH<sup>-</sup> около  $-2.8$ . Коэффициент активности  $\gamma$  растворов NaOH повышается от 0.688 до 2.15 с ростом  $[NaOH]$  от 0.5 до 8 моль/1000 г H<sub>2</sub>O. В логарифмических координатах зависимость  $2k'$  от активности ионов OH<sup>-</sup> представляет собой прямую с угловым коэффициентом около  $-2.4$ . Не исключено, что коэффициент активности Pu(V) уменьшается при переходе от 0.5 к 7.6 моль/л NaOH. Поэтому порядок по ионам OH<sup>-</sup> равен  $-2$ . Следовательно, в быстрой

Таблица 3. Реакции с участием Pu(V)

Реагент	Раствор	<i>t</i> , °С	Кинетическое уравнение	<i>k</i> <sub>д</sub> , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Ссылка
Окисление					
Ce(IV)	2 моль/л HClO <sub>4</sub>	23		>7 × 10 <sup>5</sup>	[54]
Cr(VI)	0.1 моль/л HClO <sub>4</sub>	25		5	[54]
Np(VI)	HClO <sub>4</sub>	2		5 × 10 <sup>3</sup>	[54]
Pu(IV)	1 моль/л HClO <sub>4</sub>	25		37	[55]
HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> ( <i>I</i> = 2)	25	$k[\text{Pu(V)}] / [\text{HNO}_2]^{0.5}[\text{NO}_3]^{0.4}[\text{H}^+]^{0.6}$	0.238 л·моль <sup>-1.5</sup> ·с <sup>-1</sup>	[56]
Восстановление					
Pu(III)	1 моль/л HClO <sub>4</sub>	25		0.0444[H <sup>+</sup> ]	[54]
Pu(III)	0.5 моль/л HCl	Комн.	$k[\text{Pu(V)}][\text{Pu(III)}]^*$	0.117[H <sup>+</sup> ]	[54]
Аскорбиновая кислота C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	HClO <sub>4</sub> + NaClO <sub>4</sub> ( <i>I</i> = 2)	25	$k[\text{Pu(V)}][\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6][\text{H}^+]^{1.2}$	7 × 10 <sup>-4</sup>	[1]
Fe(II)	1 моль/л (H,Na)ClO <sub>4</sub>	25		30[H <sup>+</sup> ]	[54]
HNO <sub>2</sub>	0.2 моль/л (H,Na)ClO <sub>4</sub>	Комн.	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V)		[54]
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.49–1.96 моль/л HNO <sub>3</sub> ( <i>I</i> = 2)	38	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V) и реакция Pu(V) + Pu(III)		[54]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 моль/л HCl	25	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V)		[54]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 моль/л NaCl, pH 7.9–10.8	19	$k[\text{Pu(V)}][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^{-1}$	6 × 10 <sup>-11</sup>	[54]
I <sup>-</sup>	pH 2	Комн.	Очень медленная		[54]
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0.5 моль/л HCl	Комн.	Медленнее, чем диспропорционирование Pu(V)		[54]
NH <sub>3</sub> OH	3 моль/л (H,Na)ClO <sub>4</sub>	60	$k[\text{Pu(V)}][\text{NH}_3\text{OH}^+]$	0.024	[57]
Sn(II)	0.5 моль/л HCl	2		<0.15	[54]
Ti(III)	2 моль/л (H,Na)ClO <sub>4</sub>	25		>100	[54]
U(IV)	2 моль/л (H,Na)NO <sub>3</sub>	25		1.5	[54]
V(III)	1 моль/л HClO <sub>4</sub>	2		<0.24	[54]
V(IV)	2 моль/л (H,Na)ClO <sub>4</sub>	25		170 + 34[H <sup>+</sup> ] <sup>2</sup> л·моль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	[54]
Гуминовая кислота, HA, 1–3 ммоль/л	pH 1.6–3.9	25	$k[\text{Pu(V)}][\text{HA}]^{1.6}[\text{H}^+]^{-0.37}$	24 (моль/л) <sup>-1.3</sup> ·мин <sup>-1</sup>	[58]
Гуминовая кислота, HA, 1–3 ммоль/л	pH 4.6–6.1	25	$k[\text{Pu(V)}][\text{HA}]^{0.41}[\text{H}^+]^{-0.015}$	0.23 (моль/л) <sup>-0.39</sup> ·мин <sup>-1</sup>	[58]

стадии, предшествующей образованию активированного комплекса, имеет место равновесие



и в реакцию вступает частица с меньшим зарядом.

Энергия активации в растворе 3.3 моль/л NaOH близка к 88 кДж/моль (10–30°С).

*Реакции Pu(V) с некоторыми ионами и молекулами*

В табл. 3 приведены данные о кинетике реакций с участием Pu(V)

Константа скорости реакции PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> + Ce<sup>4+</sup> высокая. Определенную роль играет разность стандартных потенциалов  $\Delta E = E_{\text{Ce(IV)/(III)}}^0 - E_{\text{Pu(VI)/(V)}}^0 =$

0.78 В ( $E_{\text{Ce(IV)/(III)}}^0 = 1.72$  В [59]). Кроме того, высокому значению  $k$  способствует возникновение катион-катионного комплекса  $\text{Ce(IV)} \cdot \text{Pu(V)}$ . Известно, что в водно-органических средах  $\text{Np(V)}$  образует катион-катионные комплексы с  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{U(VI)}$  [60]. Из-за появления катион-катионного комплекса реакция  $\text{Ce(IV)} + \text{Np(V)}$  протекает со скоростью, бимолекулярная константа которой  $k = 9.6 \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [61], в то время как для реакции  $\text{Co(III)} + \text{Np(V)}$   $k = 330$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (ионная сила  $I = 2$ ) [62]. Для первой реакции  $\Delta E = 0.48$  В ( $E_{\text{Np(VI/V)}}^0 = 1.236$  В [59]), для второй реакции  $\Delta E = 0.68$  В ( $E_{\text{Co(III/II)}}^0 = 1.92$  В [59]). По-видимому, катион-катионные комплексы образуются в реакциях  $\text{Pu(V)} + \text{Pu(IV)}$ ,  $\text{Pu(V)} + \text{Pu(III)}$  и также  $\text{Pu(V)} + \text{Np(VI)}$ .

Низкое значение константы скорости реакции  $\text{Pu(V)} + \text{Cr(VI)}$  связано с тем, что в первой стадии  $\text{Cr(VI)}$  переходит в  $\text{Cr(V)}$ ,  $E_{\text{Cr(VI/V)}}^0 = 1.1$  В [59].

Для  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и аскорбиновой/дегидроаскорбиновой кислот потенциалы равны 0.771 [59] и 0.39 В [63], в то время как при использовании  $\text{Fe(II)}$  константа скорости на 4 порядка превышает константу скорости реакции с аскорбиновой кислотой. Различия связаны с высоким потенциалом первой стадии окисления аскорбиновой кислоты. Более низкий потенциал  $\text{Ti}^{3+}$  ( $E_{\text{Ti(IV)/(III)}}^0 = 0.1$  В [59]) по сравнению с  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{U(IV)}$  ( $E_{\text{U(V)/(IV)}}^0 = 0.39$  В [59]) или  $\text{Sn(II)}$  ( $E_{\text{Sn(IV)/(II)}}^0 = 0.1-0.14$  В [59]) в случае  $\text{Ti}^{3+}$  приводит к более высокой скорости восстановления  $\text{Pu(V)}$ . В реакции  $\text{Pu(V)} + \text{U(IV)}$  имеет место двойная перестройка структуры.

В щелочных растворах  $\text{Pu(V)}$  с высокой скоростью окисляется плутонием(VII) [64]. Величина скорости не определена, но для подобной реакции  $\text{Np(V)} + \text{Np(VII)}$  в растворе 0.033–2 моль/л  $\text{LiOH}$  константа скорости равна  $(2.3 \pm 0.9) \times 10^7$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [65]. Если учесть, что  $E_{\text{VII/VI}} - E_{\text{VI/V}}$  для плутония составляет 0.63, а для нептуния 0.42 В, то для реакции  $\text{Pu(V)} + \text{Pu(VII)}$  значение константы скорости может быть  $> 2.7 \times 10^7$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

В растворах 4–8 моль/л  $\text{NaOH}$  молекулярный кислород медленно окисляет  $\text{Pu(V)}$  Параллельно  $\text{Pu(V)}$  диспропорционирует [66].

Некоторые из реакций восстановления  $\text{Pu(V)}$  в щелочных растворах исследованы в работе [67]. Дитионит натрия,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , и диоксид тиомочевины,

$(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ , с концентрацией 5 ммоль/л в растворе 4 моль/л  $\text{NaOH}$  при 50°C переводят 0,4 ммоль/л  $\text{Pu(V)}$  на 90% в осадок, т.е. в гидроксид  $\text{Pu(IV)}$ , за 20 и 2 мин соответственно. Гидрохинон является более слабым восстановителем. Аскорбат и сульфит практически не реагируют с  $\text{Pu(V)}$ . Гидразин и гидросиламин с концентрацией 1 ммоль/л восстанавливают 0.4–0.5 ммоль/л  $\text{Pu(V)}$  в растворах 4–8 моль/л  $\text{NaOH}$  при 20°C (на 80–90% за 60–80 мин), а гидросиламин эффективен в растворах 8–14 моль/л  $\text{NaOH}$ .

*Восстановление Pu(V) в средах, близких к нейтральным, на поверхности минеральных частиц*

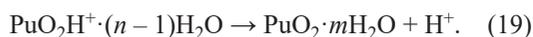
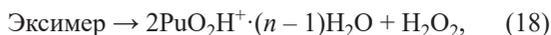
Плутоний(V) в растворах, близких к нейтральным, существует в виде  $\text{PuO}_2^+$ , который мигрирует и проявляет слабую склонность к гидролизу, образованию комплексов и сорбции. Поведение плутония(V) в окружающей среде было и остается предметом многих исследований. Часть из них обобщена в обзорах [68–70]. В них рассмотрены условия сорбции  $\text{Pu(V)}$  на коллоидных частицах различной природы. При pH 4.6–8 сорбция на поверхности частиц оксидов железа, кальцита, кварца и других минералов сопровождается восстановлением  $\text{Pu(V)}$  до  $\text{Pu(IV)}$ , который в виде  $\text{PuO}_2$  осаждается на поверхность минерала. Предложено несколько механизмов восстановления  $\text{Pu(V)}$ : влияние полупроводниковых свойств оксида железа или других минералов, наличие следов  $\text{Fe(II)}$ , реакция диспропорционирования, взаимодействие с продуктами  $\alpha$ -радиолиза воды. Однако анализ этих механизмов приводит к выводу, что они не реализуются в изученных условиях.

Наиболее вероятным восстановителем  $\text{Pu(V)}$  на поверхности минералов, т.е. источником электронов, является вода. В работе [71] предлагается следующий механизм. Термически возбужденный ион актинида образует с невозбужденным ионом димер – так называемый эксимер (это понятие известно в фотохимии органических соединений). Квантово-химическими расчетами показано, что реакции диспропорционирования  $\text{U(V)}$  и  $\text{Pu(V)}$  протекают через образование димеров [38]. В эксимере две группы OH от молекул воды в гидратной сфере каждого иона образуют молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая отщепляется. Оставшиеся ионы имеют степень

окисления на 1 меньше. В случае Pu(V) образование эксимера происходит в растворе – возбужденный ион встречается с невозбужденным ионом:

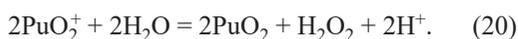


Далее эксимер сорбируется поверхностью, где протекают реакции



Но не исключено, что возбужденный ион Pu(V) сталкивается с ионом Pu(V), сорбированным на поверхности, и там образуется эксимер.

Рассмотрим термодинамическую возможность предлагаемой реакции



Потенциал пары  $H_2O_2, 2H^+/2H_2O$  при 25°C

$$E = E^0 + (0.059/2) \lg [H_2O_2][H^+]^2 / [H_2O]^2.$$

$E^0$  – стандартный потенциал, равный 1.763 В [59].

В нейтральном растворе потенциал пары снижается до 1.35 В. Потенциал пары Pu(V)/Pu(IV) в растворе при pH 7 равен 1.11 В [72]. За счет сорбции Pu(IV) на поверхности минерала потенциал пары увеличивается, и возникает возможность протекания реакции (20). Образующийся  $H_2O_2$  диффундирует с поверхности в объем раствора, тем самым уменьшает свою концентрацию в поверхностном слое и сдвигает равновесие вправо.

**Радиолиз Pu(V).** Под действием  $\alpha$ -излучения изотопов плутония в водном растворе возникают продукты радиолиза воды:  $e_{aq}^- + H, OH, H_2, H_2O_2, HO_2$  [73], которые вступают в реакции с ионами плутония. В работе [74] исследовали поведение  ${}^{239}Pu(VI), (V)$  и (IV) в растворах  $LiClO_4$  ( $I = 1.0$ ) и  $NaCl + HCl$  ( $I = 0.1$ ) в диапазоне pH 1.5–5.2. В случае Pu(V) концентрация плутония изменялась от 10 до 34 ммоль/л. Опыты продолжались в течение 600 сут.

Начальная скорость исчезновения Pu(V) составляла от 1.45 (pH 1.91) до 0.71%/сут (pH 3.4). В конце опытов pH понижался – накапливались ионы  $H^+$ . Следы Pu(III) не обнаружены.

Авторы работы [74] считают, что в системе протекает реакция диспропорционирования Pu(V) с образованием ионов Pu(VI) и коллоидного Pu(IV) и восстановление Pu(VI) продуктами радиолиза

воды. Но кроме того, ионы Pu(V) взаимодействуют с  $H_2O_2$  и с  $e_{aq}^-$ , а также с предшественниками  $H_2$  в «шпорах» после прохождения  $\alpha$ -частицы:



Константа скорости этой реакции не определена, но для подобной реакции

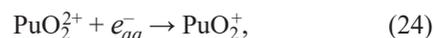


$k = 2 \times 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при pH 5–6 [75] и  $2.45 \times 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при pH 3 [76]. Возникающий Pu(IV) частично гидролизует и переходит в  $Pu(OH)_4$ , частично взаимодействует с Pu(V) по реакции (5). Образующийся Pu(III) реагирует с Pu(V) (реакция (7)) и с Pu(VI) (реакция (5) в обратном направлении).

$H_2O_2$  образуется после прохождения  $\alpha$ -частицы в «шпорах» и треках в результате рекомбинации радикалов OH. С этой реакцией конкурирует реакция Pu(V) с OH:



Константа скорости  $k_{23}$  неизвестна, но для реакции  $Np(V) + OH$   $k = 5.7 \times 10^8$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при pH 2.5 [77] и  $4 \times 10^8$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при pH 3.6–4.7 [78]. Плутоний(VI) восстанавливается гидратированным электроном  $e_{aq}^-$  и пероксидом водорода:



Автор [79], изучавший кинетику этой реакции, считает, что радикал  $HO_2$  восстанавливает Pu(VI) и окисляет Pu(V). Кроме того, радикалы  $HO_2$  рекомбинируют. В результате реакций Pu(VI) с  $H_2O_2$  происходило подкисление раствора. Таким образом, убыль Pu(V) при его высокой концентрации в растворах с pH > 1.0 происходит и в результате диспропорционирования, и за счет радиолиза. С ростом pH и уменьшением  $[Pu(V)]$  вклад диспропорционирования Pu(V) в его убыль снижается.

В работе [80] исследовали восстановление 7.6 ммоль/л Pu(VI) и попутно поведение Pu(V) в растворах 0.1 и 5 моль/л  $NO_3^-$  (pH 3) под действием  $\alpha$ -излучения  ${}^{239}Pu$ . Сразу же появляется и накапливается Pu(V). В растворе 0.1 моль/л  $NO_3^-$  через 50 сут содержание Pu(V) достигает 64% от исходной концентрации Pu(VI) и затем начинает снижаться. В растворе 5 моль/л  $NO_3^-$  максимум концентрации Pu(V) составляет 34%, и появляется он на 18–19-й

день. Убыль концентрации Pu(V) происходит быстрее, чем в первом случае. Ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> акцептируют радикалы OH. Возникающие радикалы NO<sub>3</sub> трансформируются в HNO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, тем самым повышают выход восстановителей для Pu(VI) и Pu(V).

В растворе 0.05 ммоль/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> методом импульсного радиолиза исследовано взаимодействие ион-радикала CO<sub>3</sub><sup>-</sup> с пентавалентными U, Np и Pu [28]:



Ниже приведены константы скорости  $k$  и потенциалы пар VI/V, E:

Ион	U(V)	Pu(V)	Np(V)
$k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$	$4.9 \times 10^8$	$2.7 \times 10^7$	$1.5 \times 10^7$
E, В	-0.538	0.334	0.445

Из представленных данных видно, что наблюдается линейная зависимость  $\lg k$  от  $E$ , что характерно для внешнесферных реакций.

В работах [81, 82] было показано, что  $\gamma$ -радиолиз щелочных водных растворов Pu(VI) приводит к появлению взвеси гидроксида Pu(IV). Продукты радиолиза воды восстанавливают Pu(VI) до Pu(V), который диспропорционирует, давая Pu(VI) и Pu(IV).

В работе [83] исследовано долговременное поведение  $(1-4) \times 10^{-4}$  моль/л Pu (III, V, VI) в деаэрированных растворах 1 ммоль/л ЭДТА (pH 3 – 8) и растворах 0.1 моль/л NaCl без ЭДТА. Был использован <sup>242</sup>Pu, чтобы снизить роль продуктов  $\alpha$ -радиолиза воды.

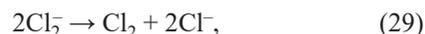
В растворе 0.1 моль/л NaCl с pH 6, содержащем изначально Pu(VI), через 6 сут осталось 10% Pu(VI) и накопилось 90% Pu(V), т.е. протекало восстановление Pu(VI) со скоростью 15%/сут. Известно [84], что в растворе с pH 2.8 <sup>239</sup>Pu (VI) (5.8 ммоль/л) восстанавливается со скоростью 1.45%/сут. Восстановителями являются продукты радиолиза воды, главным образом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Период полураспада <sup>239</sup>Pu  $2.41 \times 10^4$  лет, энергия  $\alpha$ -частиц 5.15 МэВ, период полураспада <sup>242</sup>Pu  $37.5 \times 10^4$  лет, энергия  $\alpha$ -частиц 4.9 МэВ [1]. С учетом периодов полураспада и энергий  $\alpha$ -частиц <sup>242</sup>Pu(VI) должен исчезать со скоростью 0.088%/сут. Авторы работы [83] не объясняют высокую скорость восстановления Pu(VI). Мы считаем, что при pH 6 происходит дополнительное восстановление Pu(VI) примесями, содержащимися в воде. Эксперименты были выполнены с водой

Milli-Q. Вероятно, от катионов и анионов вода была очищена с помощью ионообменных мембран. При этом вводу попали органические молекулы, которые не влияли на электропроводность воды, но реагировали с Pu(VI).

После 600 сут в растворе 0.1 моль/л NaCl сохранилось 90% Pu(V), т.е. 10% было восстановлено, перешло в Pu(IV). Скорость исчезновения Pu(V) составляет 0.0166%/сут, что ниже предполагаемой скорости 0.088%/сут. Вызвано это реакцией (27) в «шпорах» и реакциями (28)–(30):



Радикал Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> участвует в реакции (29) и окисляет Pu(V):



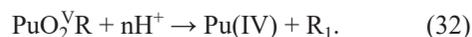
Хлор трансформируется в гипохлорит, который медленно окисляет Pu(V).

В растворе 1 ммоль/л ЭДТА через 6 сут было 50% Pu(V)–ЭДТА и 50% Pu(IV)–ЭДТА. Авторы работы [83] предлагают следующий механизм восстановления Pu(VI). Сначала образуется комплекс PuO<sub>2</sub>ЭДТА<sup>2-</sup>. Этот комплекс взаимодействует с ионом ЭДТА. В результате возникает комплекс плутония(V) – PuO<sub>2</sub>ЭДТА<sup>3-</sup>. При контакте последнего с ионом ЭДТА образуется Pu(IV).

По нашему мнению, Pu(VI) образует с Y<sup>4-</sup> (анионом ЭДТА) комплекс PuO<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, в котором происходит перенос заряда:



Далее в половине соединений PuO<sub>2</sub><sup>Y</sup>R радикал R восстанавливает Pu(V):



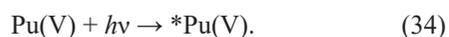
Половина соединений PuO<sub>2</sub><sup>Y</sup>R распадается:



Радикал R восстанавливает Pu(VI) и исчезает в побочных реакциях. После 34 суток обнаружено 100% Pu(IV), то есть за это время дополнительно восстановилось 50% Pu(V) фрагментом ЭДТА R<sub>1</sub>.

**Фотолиз Pu(V).** В работе [85] изучены фотохимические реакции Pu(V) и Pu(VI), протекающие в растворах 0.005–1 моль/л HClO<sub>4</sub>. Под действием

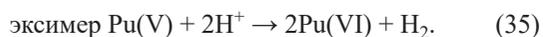
света ртутных ламп сверхвысокого давления идут реакции фотоокисления Pu(V) и фотовосстановления Pu(VI). Чтобы охарактеризовать эти реакции, измеряли начальные скорости процессов,  $V$ , в первые 10–20 мин, когда обратными реакциями можно пренебречь. Молярный коэффициент погашения,  $\epsilon$ , для HClO<sub>4</sub> уменьшается от 0.19 при 200 нм до 0.008 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 250 нм. Поэтому окисление Pu(V) и восстановление Pu(VI) начинаются с поглощения света ионами плутония. Реакции фотоокисления Pu(V) и фотовосстановления Pu(VI) наблюдались под действием света с длиной волны <420 нм. В растворе 1.2 ммоль/л Pu(V) начальная скорость  $V \times 10^8$  растет от 2.3 до 9.5 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при повышении [HClO<sub>4</sub>] от 0.05 до 0.51 моль/л. В растворе 0.51 моль/л HClO<sub>4</sub> увеличение [Pu(V)] в диапазоне 0.6–2.4 ммоль/л изменяет  $V \times 10^8$  от 6 до 19 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Молярный коэффициент погашения Pu(V) в 0.2 моль/л HClO<sub>4</sub> ( $t = 10^\circ\text{C}$ ) при  $\lambda = 300, 260$  и 225 нм равен 95–100, 580 и 3000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> соответственно [86]. В кювете ( $l = 1$  см) раствор, содержащий 0.6 ммоль/л Pu(V), поглощает в среднем в 2–3 раза меньше падающего света с длиной волны 250–300 нм, чем раствор 2.4 ммоль/л Pu(V). Поэтому делается вывод о том, что зависимость между [Pu(V)] и долей поглощенного света близка к линейной. Квантовый выход фотоокисления Pu(V)  $\eta = (3–5) \times 10^{-3}$ . Механизм фотоокисления Pu(V) может быть представлен следующим образом. После поглощения света ионом Pu(V) возникает возбужденный ион Pu(V):



При столкновении возбужденного и невозбужденного ионов Pu(V) образуется эксимер (уравнение (17)).

Распад эксимера Pu(V) может протекать двояко. Первый путь – присоединение H<sup>+</sup>, диспропорционирование и реакции (5) и (7). Далее Pu(III) и Pu(IV) сами вступают в фотохимические реакции.

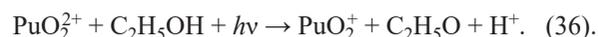
Второй путь – присоединение 2 ионов H<sup>+</sup>, отщепление H<sub>2</sub> и образование Pu(VI):



Параллельно идет обычный процесс диспропорционирования Pu(V) без возбуждения светом. Начальная скорость восстановления 1.28 ммоль/л Pu(VI) уменьшается от  $26.5 \times 10^{-8}$  до  $2.5 \times 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при увеличении [HClO<sub>4</sub>] в

диапазоне 0.0077–1.65 моль/л. Квантовый выход  $\eta$  падает от  $5 \times 10^{-3}$  до  $0.5 \times 10^{-3}$ . Процесс фотовосстановления Pu(VI) также включает образование эксимера Pu(VI) и распад его с отщеплением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Действие света ртутной капиллярной лампы (1000 Вт) на раствор 1.32 моль/л HClO<sub>4</sub>, содержащий 38.5 ммоль/л PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и 1.5 моль/л этанола, изучено в работе [87]. Облучение проводили в ячейке с толщиной слоя 5 см при 22°C в течение 30 мин. Через несколько минут после начала опыта [PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>] составила 2.1 ммоль/л, т.е. в системе началась реакция



Далее проходила реакция диспропорционирования PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

В работе [88] исследована сорбция растворенного в морской воде <sup>239</sup>Pu(V) на взвешенных частицах и десорбция Pu(IV) под действием искусственного и солнечного света. Обнаружено, что свет ускоряет и восстановление Pu(V) до Pu(IV), который сорбируется на частицах, и обратное окисление Pu(IV) до Pu(V), переходящего в раствор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ опубликованных данных показал, что Pu(V) может быть получен в растворах химическим (действием реагентов), электрохимическим, фото-, радиационно- и сонохимическим восстановлением Pu(VI). Рассмотрены гидролиз Pu(V), его способность к образованию комплексов с анионами и катионами, формальные потенциалы, устойчивость в разных средах, в том числе в присутствии окислителей и восстановителей. Отмечено снижение устойчивости в присутствии анионов-комплексобразователей и экстрагентов, а также в средах, близких к нейтральным, в контакте с частицами минералов. Полученные данные позволяют выбирать условия для синтеза твердых соединений, прогнозировать поведение Pu(V) в окружающей среде. Среди нерешенных проблем следует указать на желательность исследований устойчивости Pu(V) в растворах фторидов, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, поливольфрамата, ненасыщенных гетерополисоелиний. В результате миграции Pu(V) может попадать в растения, организмы животных, поэтому необходимо исследовать его взаимодействие с порфиринами (составными частями пиг-

ментов растений), белками (основой всего живого) и другими природными соединениями.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. Ch. 7. P. 813–1264.
2. Коник Р. // Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. Пер. с англ. под ред. А.Н. Николаева. М.: Изд-во иностр. литер., 1955. С. 188–252.
3. Симакин Г.А., Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Капишников И.И., Бакланова П.Ф., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 859–863.
4. Kraus K.A. Moore G.E. // The Transuranium Elements. Nat. Nucl. Eng. Ser. Div. IV. Vol. 14B / Eds G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning. New York: McGraw-Hill, 1949. P. 550.
5. Keller C., Eberle S.H. // Radiochim Acta. 1967. Vol. 8, N 2. P. 65–72.
6. Kabanova O.L., Danuschenkova M.A., Paley P.N. // Anal. Chim. Acta. 1960. Vol. 22. P. 66.
7. Pelizzetti E., Woods M., Sullivan J.C. // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 76, N 3. P. L163.
8. Dalodière E., Virost M., Dumas T., Guillaumont D., Illy M.-C., Berthon C., Guerin L., Rossberg A., Venault L. Moisy Ph., Nikitenko S.I. // Inorg. Chem. Front. 2018. Vol. 5. P. 100–111.
9. Raposo-Hernandez G., Martinez J.M., Pappalardo R.R., Auwer C.D., Marcos E.S. // Inorg. Chem. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00461>
10. Бессонов А.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 500–502.
11. Федосеев А.М., Шилов В.П. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 528–531.
12. Cauchetier P., Guichard C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37, N 7–8. P. 1771–1778.
13. Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Болтоева М.Ю., Ананьев А.В. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 5. С. 402–406.
14. Chemical Thermodynamics 20. Vol. 14. Second Update on the Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium. NEA, 2020. N 7500.
15. Гельман А.Д., Москвин А.И., Зайцев Л.М., Мефодьева М.П. Комплексные соединения трансурановых элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 98.
16. Ермолаев Н.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 2. С. 171–178.
17. Eberle S.H., Wede U. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32, N 1. P. 109–117.
18. Musicas C. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1971. Vol. 7, N 5–6. P. 375–379.
19. Крот Н.Н., Бессонов А.А., Григорьев М.С. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 503–506.
20. Бессонов А.А., Крот Н.Н., Чарушиникова И.А., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 3. С. 197–201.
21. Крот Н.Н., Бессонов А.А., Чарушиникова И.А., Григорьев М.С., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 3. С. 224–227.
22. Крот Н.Н., Бессонов А.А., Чарушиникова И.А., Григорьев М.С., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 5. С. 423–426.
23. Крот Н.Н., Бессонов А.А., Григорьев М.С., Чарушиникова И.А., Макаренков В.И. // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 6. С. 516–520.
24. Konnings R.J.M., Morss L.R., Fuger J. // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 4. P. 2113–2224.
25. Rai Dh., Moore D.A. Felmy A.R., Choppin G.R., Moore R.C. // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89, N 8. P. 491–498.
26. Мусеев И.В. Куперман А.Я., Бородина Н.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 419.
27. Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 2. С. 135–138.
28. Mulac W. A., Gordon S., Schmidt K. H., Wester D., Sullivan J. C. // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, N 12. P. 1639–1641.
29. Wester D.W. Sullivan J.C. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1983. Vol. 57, N 1. P. 35–42.
30. Varlashkin P.G., Begun G.M., Petersen J.R. // Radiochim. Acta. 1984. Vol. 35, N 4. P. 211–218.
31. Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н. // ДАН СССР. 1979. Т. 244, № 5. С. 1187.
32. Bourges J. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1972. Vol. 12, N 2–3. P. 111–119.
33. Перетрухин В.Ф., Алексева Д.П. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 843–849.

34. *Budantseva N.A., Tananaev I.G., Fedoseev A.M., Delegard C.H.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 813–816.
35. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 688–689.
36. *Ермаков В.С., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 253–255.
37. *Rabideau S.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 24. P. 6350–6353.
38. *Steel H., Taylor R.J.* // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311–6318.
39. *Артюхин П.И., Медведовский В.И., Гельман А.Д.* // ЖНХ. 1959. Т. 4, № 6. С. 1324.
40. *Никитенко С.И.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 4. С. 448–452.
41. *Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М., Астафурова Л.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 15–19.
42. *Захарова Ф.А., Орлова М.М., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1973. Т. 15, № 6. С. 796–799.
43. *Ghosh-Mazumdar A.S., Khandelwal S.C., Nataraajan P.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 12. P. 3295–3304.
44. *Юсов А.Б., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Муази Ф., Шилов В.П., Гоголев А.В.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 7–18.
45. *Гоголев А.В., Бессонов А.А., Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 115–120.
46. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Бессонов А.А., Аняньев А.В., Болтоева М.Ю.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 32–35.
47. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Аняньев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 208–213.
48. *Асланишвили Н.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 656–660.
49. *Никитенко С.И., Крот Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309, № 4. С. 888–891.
50. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Булыгина С.Н.* // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 61–67.
51. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Анисимова М.В.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 6. С. 38.
52. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 4. С. 330–332.
53. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 1. С. 12–17.
54. *Newton T.W.* // Advances in Plutonium Chemistry 1967–2000. La Grande Park, Illinois, USA: Am. Nucl. Soc., 2002. Ch. 3. P. 24–60.
55. *Rabideau S.W., Kline R.J.* // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62, N 5. P. 617–620.
56. *Колтунов В.С., Рябова А.А.* // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 635–641.
57. *Колтунов В.С., Журавлева Г.И., Шаповалов М.П.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 4. С. 552–558.
58. *Tan Jianxin, Chen Yaozhong, Lin Zhangji* // Radiochim. Acta. 1993. Vol. 61, N 2. P. 73–75.
59. *Bratsch S.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1–21.
60. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87–91.
61. *Ekstrom A., McLaren A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, N 6. P. 2015–2922.
62. *Sullivan J.C., Thompson R.C.* // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6, N 10. P. 1795–1798.
63. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые редокс-методы в аналитической химии. М.: Химия, 1968. 236 с.
64. *Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И.* Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция. М.: Наука, 1977. 149 с.
65. *Пикаев А.К., Шилов В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9. С. 2136–2139.
66. *Буданцева Н.А., Шилов В.П., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 6. С. 544–545.
67. *Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6. С. 509.
68. *Kersting A.B.* // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 3533–3546.
69. *Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Kersting A.B., Zavarin M.* // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 995–1010.
70. *Nixon A.E., Powell V.A.* // Environ. Sci. Process. Impact. 2018. N 10. P. 1306–1322.
71. *Шилов В.П.* // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 10. С. 1915–1917.
72. *Вайгель Ф., Кац Дж., Сиборг Г.* // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2. С. 334.
73. *Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В.* // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 845–873.
74. *Newton T.W., Hobart D.E., Palmer P.D.* // Radiochim. Acta. 1986. Vol. 39, N 3. P. 139–147.
75. *Sullivan J.C., Gordon S., Cohen D., Mulac W., Schmidt K.H.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80, N 15. P. 1684–1686.

76. *Schmidt K.H., Gordon S., Thomson R.C.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42, N 4. P. 611.
77. *Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 940.
78. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Федосеев А.М., Пикаев А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 456–458.
79. *Lesigne B.* // Rapp. CEA. 1967. N 3178. P. 34.
80. *Артюхин П.И., Медведевский В.И., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1959. Т. 1, № 2. С. 131.
81. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Пикаев А.К.* // ХВЭ. 1997. Т. 31, № 3. С. 179–182.
82. *Pikaev A.K., Gogolev A.V., Shilov V.P.* // Radiat. Phys. Chem. 1999. Vol. 56. P. 483–491.
83. *DiBlasi N.A., Yalcintas E., Stanley F.E., Reed D.T., Nixon A.E.* // Chemosphere. 2021. Vol. 274. Article 129741.
84. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 396.
85. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 4. С. 319–325.
86. *Cohen D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. Vol. 18. P. 211–218.
87. *Bell J.T., Friedman H.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, N 4. P. 831–835.
88. *McCubbin D., Leonard K.S., Emerson H.S.* // Marine Chem. 2002. Vol. 80, N 1. P. 61.