

УДК 546.798.226+227+228:546.726:546.214, 544.431

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ ПЛУТОНИЯ(VI) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2024 г. Д. А. Панкратов*, А. Ю. Романчук, С. Н. Калмыков,
В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

**e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru*

Получена 13.07.2023, после доработки 29.01.2024, принята к публикации 05.02.2024

Методом спектрофотометрии в видимом диапазоне излучения с применением модифицированного нелинейного метода наименьших квадратов изучены процессы разложения гидроксосоединений плутония, которые образуются в условиях озонирования в растворах МОН ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) различной концентрации. Обнаружено влияние природы щелочи на кинетику и механизмы спонтанного восстановления щелочных растворов гидроксосоединений плутония(VII). Показано, что это влияние, а также «аномалии» спектров в видимой области излучения для озонированных растворов плутония связаны с присутствием в коммерческих реагентах LiOH, NaOH и KOH марок ч.д.а, х.ч. и ос.ч. примесей соединений железа. Даже следовые количества примеси в щелочных растворах соединений плутония изменяют механизмы их восстановления посредством активного участия железа в окислительно-восстановительных процессах. Они включают окисление железа до феррата(VI) ионов FeO_4^{2-} с последующим восстановлением до Fe^{3+} . Вероятно, эти процессы протекают через стадию образования интермедиата с гидроксопроизводным плутония(VI). В результате анализа больших массивов спектральной информации выделены спектры индивидуальных компонентов, соответствующие соединениям плутония(VI, VII) и железа(VI).

Ключевые слова: плутоний(VII), феррат(VI), озон, щелочные растворы, высшие степени окисления.

DOI: 10.31857/S0033831124020026

ВВЕДЕНИЕ

Одним из факторов, определяющих многообразие химии элементов, является вариативность проявляемых ими степеней окисления [1–4]. Она задается электронным строением элементов, что является фундаментальным свойством, лежащим в основе многих законов химии и физики [5–8]. Установление предельно достижимых степеней окисления в соединениях всегда считалась одной из ключевых задач для развития химии элементов [9–14]. Однако такого рода исследования, как правило, сопровождаются существенными осложнениями на экспериментальном (специфические, часто агрессивные реагенты и среды), аппаратно-техническом (температура, давление, количество), диагностическом (доступные методы регистрации, время), аналитическом (верификация и интерпретация результатов) уровнях. Это может быть причиной ошибочных выводов. Например, ранее сообщалось о получении соединений железа в степенях окисления выше +6 [15], однако после взвешенного анализа результатов наблюдений было предложено описание спектральных данных в рамках общепринятых знаний [16]. Этот пример указывает на важность обеспечения независимого подтверждения данных любых исследований, а особенно потенциально

влияющих на фундаментальные законы естествознания. К таким исследованиям относится недавняя серия публикаций, в которых сообщается о возможности образования в щелочных растворах плутония под действием озона помимо соединений Pu(VII) также и производных Pu(VIII) [17–20]. Вопрос о существовании соединений Pu(VIII), хотя и был поставлен еще в 1960-е гг. [21, 22], но до сих пор остается актуальным [23–26]. В качестве основного метода идентификации различных ионных форм плутония, в частности высокоокисленных соединений Pu(V–VII) [27], как правило, применяется метод спектрофотометрии. В кислых плутонийсодержащих растворах это легко реализуется, так как их спектры содержат характеристичные узкие полосы поглощения, отвечающие различным ионным формам плутония [27, 28]. Однако в щелочных средах спектры Pu(VI) и Pu(VII) характеризуются очень широкими полосами поглощения [28, 29], которые содержат множество сателлитов, в заметной мере накладывающихся друг на друга [30, 31]. Кроме того, в растворах могут сосуществовать комплексы плутония в одной и той же степени окисления, но с различным координационным окружением [32]. Все это усложняет разложение спектров на парциальные компоненты, отнесение их к конкретным ионным формам

плутония и, как итог, интерпретацию результатов эксперимента. Поиск в таких сложных с точки зрения спектроскопии системах дополнительных полос поглощения, которые могли бы относиться к производным плутония в экстремально высоких степенях окисления, очевидно, должен требовать аккуратной интерпретации экспериментальных спектральных данных [33–35]. Таким образом, становится актуальной проблема выделения парциальных спектров различных соединений плутония, которые могут существовать в щелочных средах, что позволит судить о действительном составе плутонийсодержащих растворов и протекающих в них превращениях.

Для решения этой проблемы в данной работе предлагается использовать методику, аналогичную ранее опробованной при исследовании равновесных процессов в растворах комплексонов родия(III) — $[\text{Rh}(\text{ЭДТА})(\text{H}_2\text{O})]^- \leftrightarrow [\text{Rh}(\text{ЭДТА})]^-$ [36]. Для этого следует получить массивы спектральных данных для спонтанно восстанавливающихся соединений плутония в высших состояниях окисления, которые, как указано в монографии [21], образуются в щелочных растворах различной природы в условиях озонирования и далее, очевидно, восстанавливаются. Выделение спектральных компонентов, соответствующих индивидуальным формам соединений, проводится с использованием модифицированной методики нелинейного метода наименьших квадратов (нМНК) [37]. Этот метод позволяет выделять парциальные спектры из спектров в видимой области излучения для растворов, содержащих все ионные формы соединений в различных соотношениях, при наличии образца индивидуального спектра хотя бы одного компонента. При этом информация о природе и свойствах других компонентов может отсутствовать. Очевидно, что изучаемая система спонтанно разлагающихся соединений плутония вполне удовлетворяет указанным условиям.

В настоящей работе с применением методики нМНК исследованы озонированные щелочные растворы плутония с целью установления закономерностей восстановления соединений плутония в высших степенях окисления и определения роли природы щелочи в этих процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи мы подробно изучили серии спектров растворов соединений плутония в высших степенях окисления спонтанно восстанавливающихся водой (гидроксид-ионами), которые получали посредством озонирования щелочных растворов Pu(VI) . Согласно данным литературы [21, 38], подобные превращения протекают с образованием в качестве продуктов реакции также гидроксокомплексов Pu(VI) .

Для получения исходного раствора Pu(VI) азотнокислый раствор плутония (^{239}Pu 98.1, ^{238}Pu 1.9% по

активности) упаривали с концентрированной хлорной кислотой при нагревании в течение нескольких часов. Полноту окисления плутония до Pu(VI) контролировали методом спектрофотометрии по полосам поглощения соединений плутония в кислых средах: Pu(VI) — $\lambda = 830$ и 623 нм, Pu(V) — $\lambda = 569$ нм, Pu(IV) — $\lambda = 470$ и 653 нм [39]. После полного окисления к почти сухому остатку Pu(VI) добавляли предварительно приготовленный раствор щелочи нужной концентрации. Изучали растворы плутония с концентрациями 3×10^{-5} – 5×10^{-3} М. В отдельных экспериментах в эти растворы вносили дополнительно aliquоту раствора нитрата железа(III).

Растворы гидроксидов натрия и калия (марок ч.д.а., х.ч. и ос.ч.) различных концентраций (в интервале 1–7 М) получали растворением соответствующих навесок в тридистиллированной воде. Также растворы NaOH готовили из коммерчески доступного 50%-ного раствора гидроксида натрия (марка ос.ч.). В случае гидроксида лития сначала готовили его насыщенный раствор, который отделяли от осадка карбоната лития центрифугированием. Концентрацию щелочных растворов контролировали по плотности. Рассмотрение более концентрированных растворов щелочей было признано неоправданным, так как это усложняет решение поставленной задачи: соединения Pu(VII) при этом гораздо более стабильны [31] и их разложение длится несколько суток, из-за чего становятся значимыми процессы радиолиза [40, 41].

Изучаемые растворы обрабатывали кислородно-озоновой смесью (стеклянный барботер, концентрация озона до 100 мг/л) в течение 100 и более минут при комнатной температуре. По окончании озонирования растворы в случае необходимости отделяли от осадка центрифугированием (требовалось в тех случаях, когда в растворы дополнительно вводили соединения железа) и переносили в герметично закрытые полиэтиленовой крышкой пластиковые спектрофотометрические кюветы ($l = 1$ см). В экспериментах, не требовавших операции центрифугирования, время между окончанием озонирования и началом записи спектров не превышало 1 мин.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре марки UV-1800 производства фирмы Shimadzu (Япония) в интервале длин волн 400–1000 нм с интервалом между сканированиями от 3.5 до 60 мин (раствор сравнения — тридистиллированная вода).

Изотопный состав растворов определяли методом α -спектрометрии с использованием спектрометрической системы с полупроводниковым ион-имплантированным кремниевым детектором (Ametek, США). Измерение радиоактивности проводили методом ЖСС (TriCarb 2700TR, Canberra Packard Ind., США).

Содержание железа в применяемых в работе реактивах гидроксидов щелочных металлов определяли

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью оптико-эмиссионного спектрометра Agilent 5100 ICP-OES (Agilent Technologies, США). Для этого из реактивов готовили 30–50%-ные растворы с использованием дегазированной тридистиллированной воды. Погрешность измерения содержания железа в щелочи не превышала 24%.

Методика обработки спектров поглощения

Любая серия спектров поглощения для растворов, содержащих несколько индивидуальных реагентов в различных соотношениях (например, полученных по мере спонтанных превращений в растворе одних реагентов в другие) и поглощающих в заданном интервале длин волн, может быть описана суммой конечного числа спектров с различной их долей для каждого из компонентов смеси:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} F_{i,k},$$

где $Y_{i,j}$ — величина поглощения в i -й точке j -го спектра, k — порядковый номер индивидуального компонента, $\delta_{j,k}$ — доля k -го компонента в j -м спектре, $F_{i,k}$ — величина поглощения в i -й точке спектра k -го компонента.

В работе спектры чистых компонент $F_{i,k}$ и их содержание в каждом из спектров $\delta_{j,k}$ находили оптимизацией функционала

$$\Delta = \sum_{i,j} \left(Y_{i,j} - \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} F_{i,k} \right)^2.$$

Реализация нМНК в данном виде не требует больших вычислительных затрат, поскольку для всех частных производных существует аналитический вид, а большинство их равно нулю.

Метод не требует включения дополнительной информации о химических превращениях в исследуемой системе, однако при этом имеет ряд ограничений.

1. При использовании метода предполагается соблюдение закона Бугера–Ламберта–Бера для всех компонентов смеси и во всем исследуемом интервале длин волн и концентраций.

2. Единственное решение существует только для двухкомпонентной системы. Для большего числа компонентов в смеси может быть найден только локальный минимум для данного начального приближения.

3. Спектры разных компонент могут быть получены с точностью до коэффициента пропорциональности, и в общем случае процессы $\mathbf{A} = \mathbf{B}$ и $\mathbf{A} = 2\mathbf{B}$ неразличимы. При наличии дополнительной информации о химической взаимосвязи между компонентами и их концентрациях возможно получение коэффициентов экстинкции.

Отметим, что из серии спектров, содержащих N равновесных компонентов, т.е. для всех спектров, в которых соблюдается условие $\sum_{k=1}^N \delta_{j,k} = 1$, невоз-

можно выделить спектры индивидуальных компонентов, если нет спектра хотя бы одного из них. В простейшем случае при наличии только двух компонентов, находящихся в равновесии ($\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$), если в серии спектров содержание компонента $\mathbf{A}$ изменяется от x_1 до $(1 - x_2)$, то содержание компонента $\mathbf{B}$ изменяется от $(1 - x_1)$ до x_2 . Любой спектр серии может быть представлен в виде линейной комбинации: $F_A \delta + F_B(1 - \delta)$, где δ — доля компонента $\mathbf{A}$, а F_A и F_B — спектры компонентов с точностью до постоянного множителя. Тот же спектр можно получить и линейной комбинацией «крайних» спектров:

$$[F_A x_1 + F_B(1 - x_1)]\varepsilon + [F_A(1 - x_2) + F_B x_2](1 - \varepsilon),$$

где ε и $(1 - \varepsilon)$ — доли «крайних» спектров, $\varepsilon = (\delta + x_2 - 1)/(x_1 + x_2 - 1)$.

Эти же соображения можно обобщить на N -компонентов, находящихся в равновесии.

4. Если спектры серии описываются уравнением:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} F_{i,k} + fon_i,$$

где fon_i — спектр неизменяемого компонента раствора, то fon_i может быть внесен под знак суммирования:

$$Y_{i,j} = \sum_{k=1}^N \delta_{j,k} (F_{i,k} + fon_i),$$

и в результате оптимизации будут найдены не $F_{i,k}$, а $(F_{i,k} + fon_i)$, причем без дополнительной информации выделить fon_i из полученных спектров невозможно.

5. При использовании данной методики существует проблема выбора числа компонентов. В литературе описаны математические критерии [42], позволяющие оценить число компонентов с применением статистического подхода. Эти критерии неплохо работают для малого числа компонентов, но при увеличении их числа критерии дают различные результаты, что требует привлечения дополнительной информации о системе. Кроме того, релеевское и томсоновское рассеяние света на взвешенных частицах также являются независимыми компонентами, если их вклад в серии спектров изменяется.

Таким образом, рассматриваемый подход может быть использован с учетом указанных ограничений. Полученный результат требует дополнительной проверки, например с применением независимого метода определения содержания различных компонентов системы (аналогично [33]).

Анализ серий спектров

При обработке серий спектров возникает ряд осложнений при определении числа компонентов, выборе нулевого приближения и оптимизации Δ . При наличии в системе только двух компонентов эти проблемы отсутствуют, так как в этом случае существует единственный минимум суммы квадратов отклонений:

$$\Delta = \sum (Y_{i,j} - F_{i,1}\delta_{j,1} - F_{i,2}\delta_{j,2})^2,$$

где $Y_{i,j}$ — величина поглощения в i -й точке j -го спектра, $F_{i,k}$ — поглощение k -го компонента в i -й точке, $\delta_{j,k}$ — доля k -го компонента в j -м спектре. В других случаях требуется выработка критерия выбора оптимального числа компонентов системы. В настоящей работе для определения числа компонентов использовали индикаторную функцию SD(IND) [37, 42], полученную из анализа сингулярных чисел.

Для выбора нулевого приближения использовали модифицированный метод главных компонент, в котором на каждой итерации оптимизировали значение суммы $\sum_{i,j} \rho_{i,j}$, где

$$\rho_{i,j} = \begin{cases} (d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j})^2, & d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j} > 0 \\ \lambda(d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j})^2, & d_{i,j,n} - F_{n,i}\delta_{n,j} < 0 \end{cases}$$

здесь n — номер итерации, $d_{i,j,n}$ — невязка предыдущей итерации метода главных компонент ($d_{i,j,1} = y_{i,j}$), λ — положительное число больше 1 (при $\lambda = 1$ метод вырождается в стандартный метод главных компонент). Параметр λ подбирали таким образом, чтобы сумма квадратов невязок последнего компонента была минимальной. Используя в качестве нулевого приближения полученные величины поглощений компонентов, оптимизировали сумму квадратов отклонений $\sum_{i,j} (Y_{i,j} - \sum_k F_{n,i}\delta_{n,j})^2$ методом Ньютона—Рафсона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено более 20 серий экспериментов по изучению методом спектрофотометрии спонтанного разложения озонированных щелочных растворов соединений плутония различных концентраций. При этом варьировали как природу щелочного реагента (LiOH, NaOH, KOH), так и их концентрации (от 1 до 15 М). Исходные спектры поглощения растворов, полученные сразу же после озонирования, соответствуют данным литературы для соединений Pu(VII), существующих в щелочных средах [43], либо интерпретируются как суперпозиция спектров соединений Pu(VII) и Pu(VIII) [17]. Далее по мере разложения окисленных соединений плутония оптическая плотность растворов уменьшается, причем финальный спектр приближается к виду, характерному для комплексов Pu(VI) [44]. Однако динамика

изменения спектров для растворов щелочей различной природы и происхождения оказалась различной.

Так, на рис. 1 представлена типичная серия спектров поглощения в видимом диапазоне излучения для спонтанно разлагающихся озонированных растворов соединений плутония в растворах NaOH или KOH. Из рисунка видно, что скорость разложения высокоокисленных соединений плутония не постоянна, и можно выделить четыре этапа превращения изученных систем. Так, сразу после прекращения барботирования озона оптическая плотность раствора во времени значительно изменяется. Затем (в данном примере через ~20 мин) изменение спектров внезапно замедляется, но через некоторое время наблюдается резкое ускорение процесса разложения, сопровождаемое падением оптической плотности раствора, особенно в интервале 450–650 нм. После «второго» резкого уменьшения оптической плотности наблюдается период очень медленного ее уменьшения вплоть до формирования соединений Pu(VI) [31, 45]. При этом на спектрах полоса поглощения при 870 нм не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в растворе полимерных форм Pu(VI). Это позволяет считать, что Pu(VI) находится в растворе только в форме гидроксокомплексов $[\text{PuO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ [31, 44].

Описанные эффекты наблюдали только для растворов соединений плутония в NaOH или KOH независимо от концентрации плутония или щелочи. Отметим, что для указанных особенностей разложения озонированных растворов плутония не выявлено какой-либо зависимости от условий синтеза или съемки спектров (температура, время озонирования, общий объем растворов и т.п.). В то же время в экспериментах с LiOH описанные явления не наблюдали, а оптическая плотность в них убывает относительно равномерно (рис. 2).

Все серии спектров поглощения самопроизвольно разлагающихся озонированных щелочных растворов соединений плутония при различных условиях (природа и концентрация щелочи, концентрация плутония, содержание примесей железа, времени озонирования и т.п.) проанализированы с помощью нМНК. Типичные результаты математической обработки на примере серии спектров разложения озонированных растворов соединений плутония в 5 М NaOH представлены на рис. 3. Показаны спектры индивидуальных компонент (рис. 3, а) и изменение их содержания во времени (рис. 3, б). При этом содержание каждой компоненты нормировано на 1.

Для растворов, приготовленных с использованием NaOH или KOH, с помощью нМНК надежно установлено наличие в спектрах минимум трех компонентов. Два из них безусловно относятся к комплексам плутония(VI) и (VII) [21, 29, 31, 43, 44]. Третий компонент, судя по характерному спектру, с большой вероятностью относится к иону феррата(VI) — FeO_4^{2-} [46]. Кроме того, при

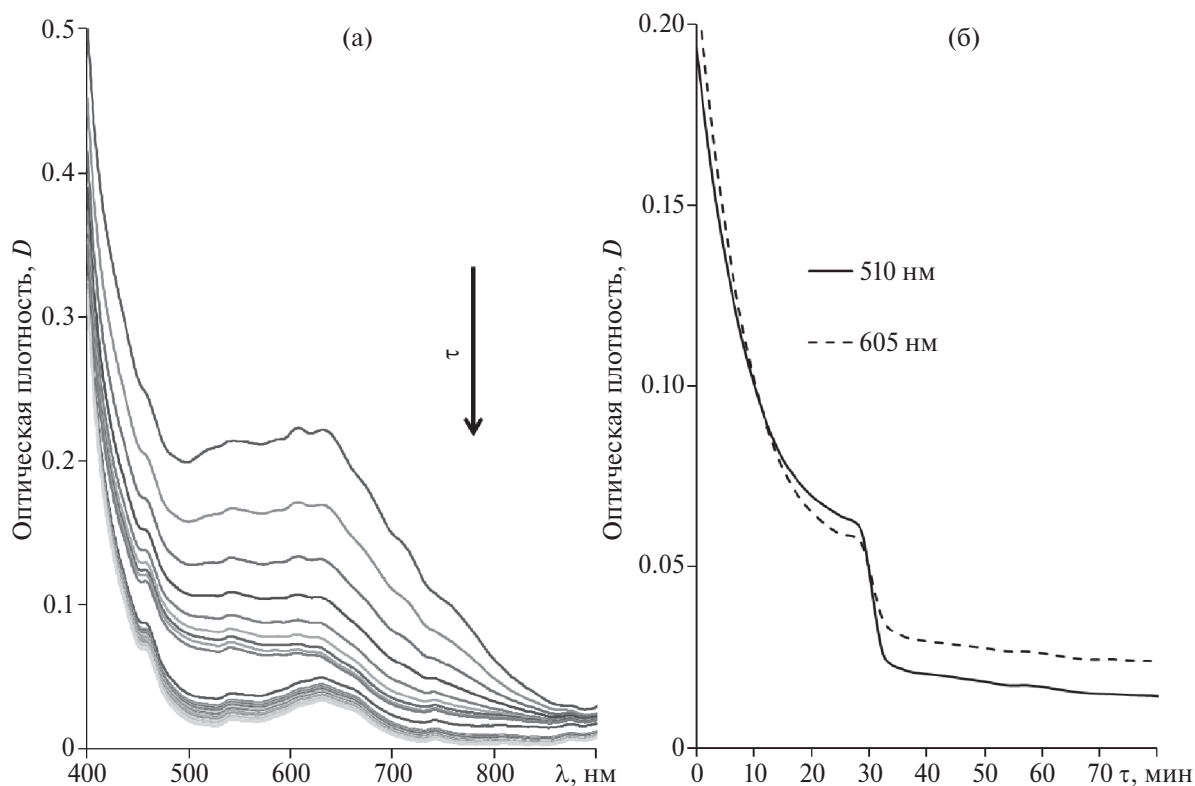


Рис. 1. Изменения спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования гидроксокомплексов плутония (при $C_{Pu} = 1.5 \times 10^{-3}$ М) в растворе 5 М NaOH, записанные с интервалом 3.6 мин (а), и оптической плотности растворов при 510 и 605 нм (б) во времени.

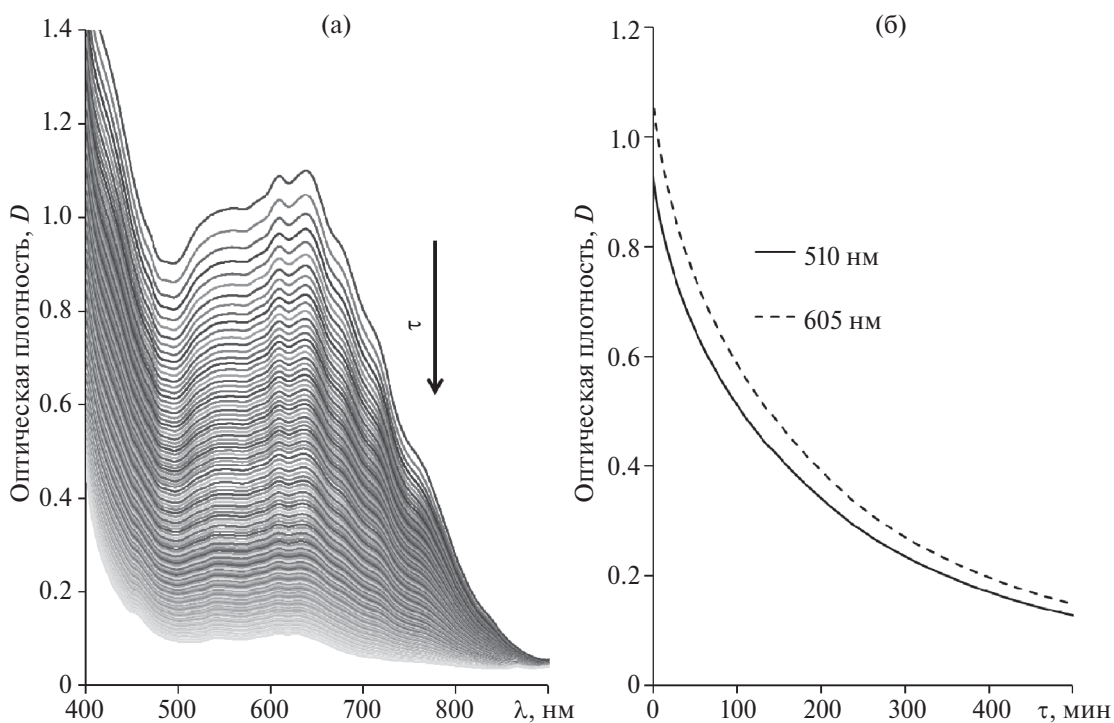


Рис. 2. Изменения спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования гидроксокомплексов плутония (при $C_{Pu} = 2.4 \times 10^{-3}$ М) в растворе 2 М LiOH, записанные с интервалом ~ 4 мин (а), и оптической плотности растворов при 510 и 605 нм (б) во времени.

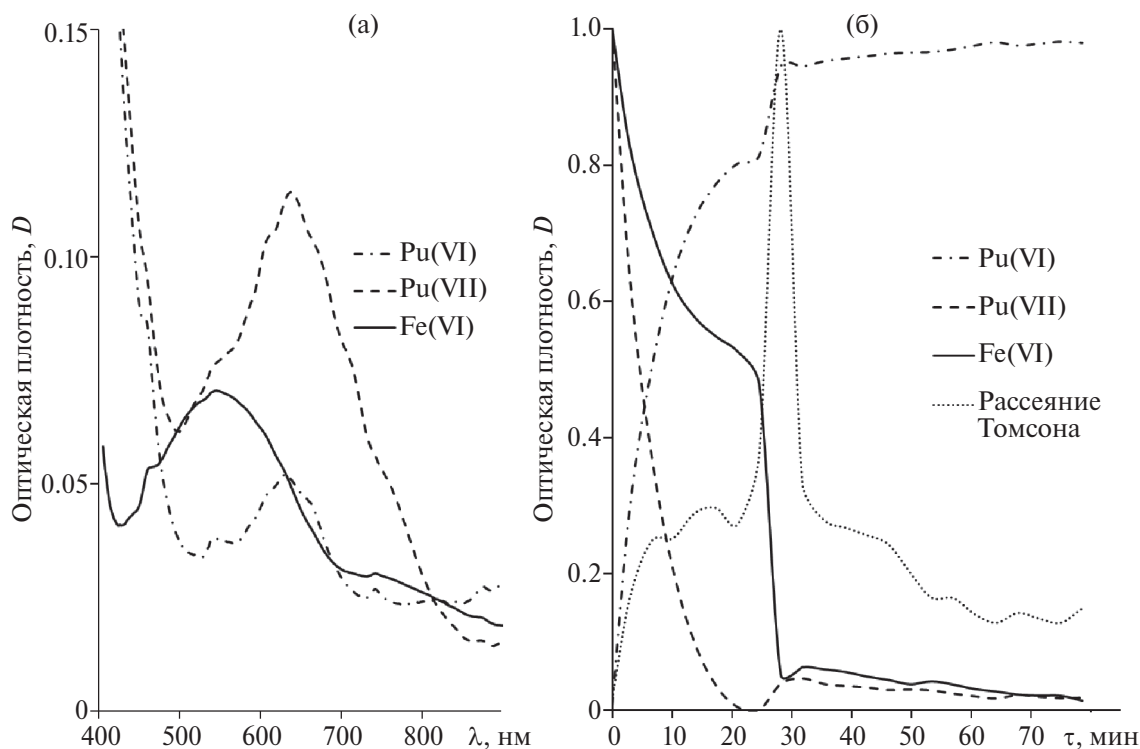


Рис. 3. Результаты математического разложения серии спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования растворов гидроксокомплексов плутония в NaOH ($C_{\text{Pu}} = 1.5 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{NaOH}} = 5$ M) на спектры индивидуальных компонентов (а) и изменение содержания компонентов во времени (б).

математическом разложении спектров учитывалось рассеяние на взвешенных частицах (томсоновское рассеяние), что обусловлено выделением в процессе разложения газа (кислорода) и образованием золей, что также фиксировалось визуально. Необходимости учета рэлеевского рассеяния света в данном примере (и примере ниже) не возникало.

Очевидно, что резкое изменение интенсивности поглощения в спектрах обусловлено именно присутствием в щелочных растворах феррат(VI)-ионов и их быстрым восстановлением. Специально поставленными экспериментами было показано, что источниками железа в растворах являются коммерческие реагенты гидроксидов щелочных металлов. Так, содержание железа в реактивах КОН составило 2.6 и 4.0 ppm (марки х.ч. и ч.д.а. соответственно), а в реактивах NaOH — 1.8 и 5.1 ppm (кристаллический реактив ос.ч. и раствор ос.ч. соответственно). Таким образом, в коммерчески доступных препаратах NaOH и КОН даже высокой чистоты содержатся примеси железа, достаточные для проявления указанного эффекта. Очевидно, что под действием озона практически бесцветные при таких низких концентрациях гидроксокомплексы железа(III) окисляются до ионов феррата(VI) [46, 47], которые в конце концов вновь восстанавливаются до производных железа(III). При этом найденное содержание железа в применяемых препаратах гидроксидов щелочных

металлов согласуется с фиксируемой в экспериментах методом спектрофотометрии концентрацией феррат-ионов ($\epsilon_{510} = 1150 \pm 25$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [48]).

Очевидно, что окислительно-восстановительные реакции с участием соединений железа протекают параллельно и одновременно с таковыми для соединений плутония. Более того, они явно оказывают влияние друг на друга. Так, на начальном этапе концентрации Pu(VII) и Fe(VI) быстро уменьшаются (рис. 3) при возрастании содержания Pu(VI). Далее изменение концентраций Fe(VI) и Pu(VI) замедляется на некоторый индукционный период, после чего наблюдается резкое падение содержания Fe(VI) с выделением кислорода и резким возрастанием концентрации Pu(VI) с незначительным ростом содержания Pu(VII) (рис. 3). Видно, что резкие изменения концентраций ионов железа и плутония коррелируют между собой (рис. 3). При этом замедление изменений концентраций соединений Pu(VI) и Fe(VI) при продолжающемся снижении концентрации Pu(VII) может свидетельствовать об образовании между Fe(VI) и Pu(VI) интермедиата со спектром поглощения, близким к «ферратному». По мере восстановления Pu(VII), поддерживающего потенциал системы на уровне Fe(VI), происходит накопление интермедиата. Возможно, что после снижения концентрации Pu(VII) ниже критической интермедиат Fe(VI)–Pu(VI) быстро разлагается с выделением

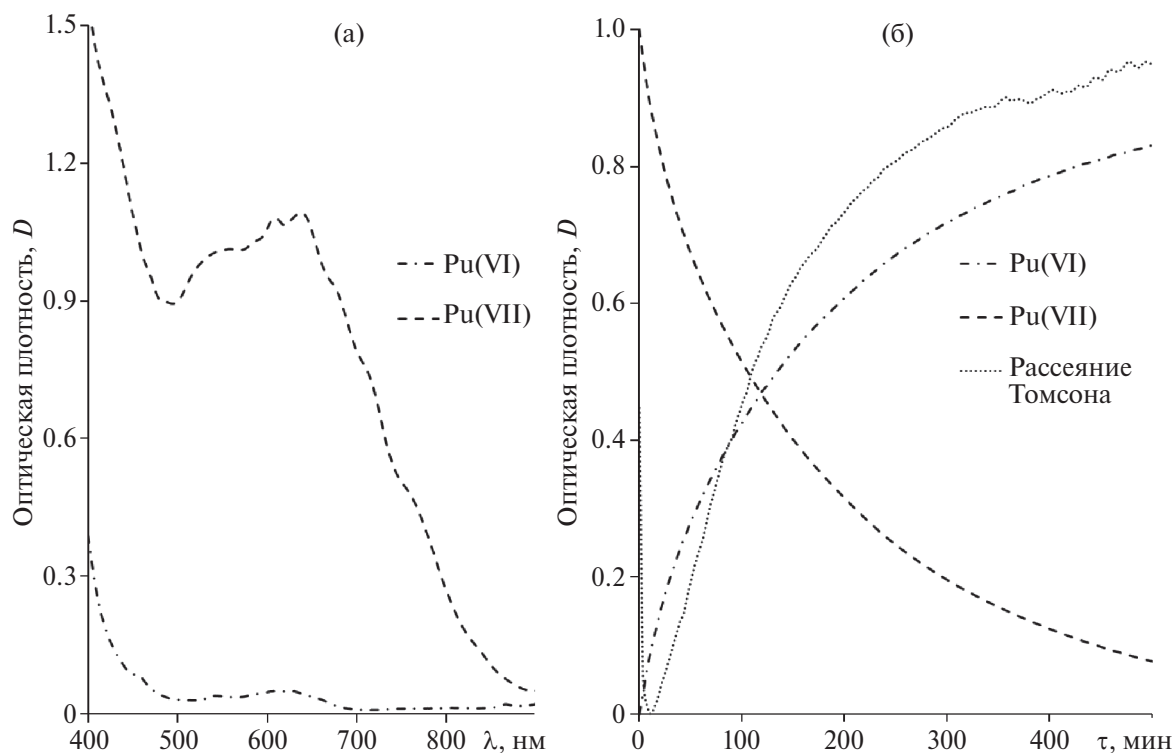


Рис. 4. Результаты математического разложения серии спектров поглощения для спонтанно восстанавливающихся после озонирования растворов гидроксокомплексов плутония в LiOH ($C_{\text{Pu}} = 2.4 \times 10^{-3}$ М, $C_{\text{LiOH}} = 2$ М) на спектры индивидуальных компонентов (а) и изменение содержания компонентов во времени (б).

в раствор Pu(VI) и частичным его окислением до Pu(VII). Дальнейшее монотонное восстановление Pu(VII) сопровождается монотонным возрастанием концентрации Pu(VI). Подобные результаты были получены практически для всех наблюдаемых серий растворов NaOH и KOH, отличаясь только длительностью каждого из четырех этапов разложения озонированных растворов. Экспериментально установить характер влияния концентрации плутония, железа и щелочи на длительность каждого из этапов разложения в настоящей работе не удалось.

Описанные выше явления немонотонного изменения концентраций соединений плутония в различных состояниях окисления в растворах гидроксида лития не наблюдались. Также в этих сериях не было зафиксировано наличия видимых количеств феррат-ионов. Действительно, разложение растворов Pu(VII) в гидроксиде лития протекает медленнее и без особенностей, как это видно из данных рис. 2 и рис. 4, б. При этом удается выделить индивидуальные компоненты, относящиеся только к соединениям Pu(VI) и Pu(VII). В этом случае томсоновская компонента также присутствует, но сам процесс рассеяния во времени наблюдается без экстремумов на всем временном интервале, кроме начального периода, где выделяются растворившиеся в процессе озонирования газы. Повторим, что компонента, которую в аналогичных растворах NaOH и KOH мы

относим к феррату(VI), в экспериментах с LiOH не наблюдалась. В свою очередь, это позволило получить для растворов с LiOH, по-видимому, более полный спектр индивидуального компонента, относящегося к соединению Pu(VII) (на рис. 3, а и рис. 4, а соответствующие подспектры различаются). Очевидно, что в растворах NaOH и KOH вследствие наложения близко расположенных широких полос поглощения ионов феррата и Pu(VII) из подспектра соединения плутония при выделении индивидуальных компонентов соответствующая полоса поглощения вычиталась, формально завышая содержание феррат-ионов в растворе из-за одновременного присутствия Pu(VII).

Таким образом, в серии экспериментов показано, что кинетика и механизмы спонтанного разложения щелочных озонированных растворов плутония зависят прежде всего не от природы щелочного катиона, а от содержащихся в гидроксидах щелочных металлов примесей гидроксокомплексов Fe(III). Отметим, что наличие ионов FeO_4^{2-} вполне уверенно фиксируется спектрально в плутонийсодержащих растворах NaOH (или KOH) разной концентрации. При этом замечено, что при повышении чистоты применяемых исходных реагентов гидроксидов щелочных металлов (кроме лития, гидроксид которого, очевидно, в соответствии с технологией получения не содержит заметных количеств примесей

железа) интенсивность полос поглощения ионов FeO_4^{2-} в спектрах понижается, но отчетливо фиксируется даже в случае NaOH марки ос.ч. Ранее при изучении свойств супероксокомплексов платины(IV) [49, 50] или иридия [51], образующихся в аналогичных условиях, наличия ионов железа замечено не было, хотя совместное окисление гидроксосоединений платины(IV) и железа(III) озоном в щелочных средах изучалось отдельно [52]. Возможно, это связано со значительно большим относительным содержанием соединений $5d$ -элементов в растворах. Заметим, что в изученных системах, по данным как химического анализа, так и математического разложения спектров, концентрации железа и плутония вполне сопоставимы.

Интересно, что многочасовое озонирование исходных растворов щелочи не приводит к образованию и фиксации ощутимых количеств феррат(VI)-ионов [46, 47]. Кроме того, добавляя в растворы щелочей следовые количества плутония — $C_{\text{Pu}} \sim 10^{-5}$ М, мы также не смогли зафиксировать образования феррат(VI)-ионов. В связи с этим можно полагать, что минорные количества соединений железа(III) окисляются только в присутствии значимых количеств плутония и этот эффект не является каталитическим.

К сожалению, сделать более определенные выводы о механизме «участия феррата» не представляется возможным из-за ряда методических осложнений. Действительно, (1) в условиях эксперимента регистрируется только одно интенсивно окрашенное соединение железа (феррат-ион), так как ион $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ в исследуемом интервале длин волн поглощает слабо. (2) Полосы поглощения для соединений $\text{Pu}(\text{VII})$ и $\text{Fe}(\text{VI})$ накладываются, маскируя друг друга, при этом (3) они сосуществуют в растворе. (4) Растворы щелочей высокой концентрации имеют собственное поглощение в исследуемой области («крыло» от интенсивной полосы поглощения в УФ области спектра), причем в рассматриваемой системе оно является фоновым, т.е. не может быть учтено при разложении на индивидуальные компоненты. Оказалось, что (5) продукты разложения по своей природе отличаются от исходного комплекса плутония (VI), кроме того, (6) разложение протекает в течение суток, за это время накапливаются продукты радиолиза и коллоидные частицы. (7) Разложение FeO_4^{2-} и соединений плутония с высших степеней окисления сопровождается выделением газа, в частности при резком увеличении скорости разложения FeO_4^{2-} наблюдается помутнение раствора (томсоновское рассеяние).

Отметим, что, хотя в работе были выделены спектры индивидуальных компонентов, отнесенные к соединениям $\text{Pu}(\text{VI})$, $\text{Pu}(\text{VII})$ и $\text{Fe}(\text{VI})$, мы не можем с уверенностью утверждать, что в рассматриваемой серии спектров соотношение интенсивностей разных частей спектров строго воспроизводится, так

как математическая задача плохо обусловлена. Тем не менее сама методика рекомендуется нами для применения при интерпретации спектров поглощения для растворов сложных систем, в том числе содержащих актиниды [53].

Таким образом, с помощью модифицированного нМНК проанализированы массивы спектральных данных для спонтанно разлагающихся озонированных щелочных растворов плутония. Показано, что природа щелочи оказывает драматическое влияние на механизмы спонтанного восстановления растворов соединений плутония в высших степенях окисления. Установлено, что в основе этих наблюдений лежат не свойства щелочного катиона, а содержащиеся в щелочах примеси соединений железа. Доказано, что железо, содержащееся в коммерчески доступных NaOH и KOH , в присутствии сопоставимых количеств плутония при озонировании окисляется до FeO_4^{2-} и является полноценным агентом, изменяющим механизмы разложения соединений плутония в высших степенях окисления. Игнорирование этого факта может являться причиной ошибочной интерпретации аналогичных экспериментальных данных. Не исключено, что незначительные примеси ионов других переходных металлов в щелочах также могут оказывать заметное влияние на механизмы и кинетику как рассмотренных, так и других окислительно-восстановительных процессов, в том числе и с участием ионов актинидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику ГЕОХИ РАН М.В. Никонову за предоставленные образцы гидроксидов щелочных металлов и конструктивную критику результатов настоящей работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственной темы МГУ им. М.В. Ломоносова № 122030200324-1: «Решение задач ядерной энергетики и безопасности окружающей среды, а также диагностика материалов с использованием ионизирующих излучений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chan W.T.K., Wong W.-T. // *Polyhedron*. 2013. Vol. 52. P. 43.
2. Johnson D.A., Nelson P.G. // *Found. Chem.* 2018. Vol. 20. P. 15.
3. Ma Sh., Zhao L., Li Sh., Ga T., Peng F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. Vol. 25. P. 6726.

4. Kiselev Yu.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78. P. 1.
5. Pyykkö P. // *EPJ Web of Conf.* 2016. Vol. 131. AN.01001.
6. Umemoto K., Saito S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 65. P. 3175.
7. Meek T.L., Allen L.C. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 362. N 5–6. P. 362.
8. Cao C., Vernon R.E., Schwarz W.H.E., Li J. // *Front. Chem.* 2021. Vol. 8. P. 813.
9. Mamykin A.V., Masyagutova G.A., Ostakhov S.S., Khursan S.L. // *J. Solid State Chem.* 2020. Vol. 290. Article 121554.
10. Graham L., Graudejus O., Jha N.K., Bartlett N. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 197. N 1. P. 321.
11. Selig H., Claassen H.H., Chernick C.L., Malm J.G., Huston J.L. // *Science.* 1964. Vol. 143. P. 1322.
12. Wang G., Zhou M., Goettel J.T., Schrobilgen G.G., Su J., Li J., Schlöder T., Riedel S. // *Nature.* 2014. Vol. 514. P. 475.
13. Düllmann Ch.E., Bröchle W., Dressler R., Eberhardt K., Eichler B., Eichler R. et al. // *Nature.* 2002. Vol. 418. P. 859.
14. Chen W., Shimada S., Tanaka M. // *Science.* 2002. Vol. 295. P. 308.
15. Dedushenko S.K., Kholodkovskaya L.N., Perfiliev Yu.D., Kiselev Yu.M., Saprykyn A.A., Katozin P.N., Lemesheva D.G. // *J. Alloys Comp.* 1997. Vol. 262–263. P. 78.
16. Pankratov D.A. // *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. P. 82.
17. Nikonov M.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2010. Vol. 52. P. 17.
18. Никонов М.В., Гоголев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия.* 2004. Т. 46. № 4. С. 312.
19. Tananaev I.G., Nikonov M.V., Myasoedov B.F., Clark D.L. // *J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 444. P. 668.
20. Nikonov M.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2014. Vol. 56. P. 227.
21. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция / Под ред. В.С. Колтунова. М.: Наука, 1977. 149 с.
22. Крот Н.Н., Гельман А.Д., Захарова Ф.А., Перетрухин В.Ф., Пикаев А.К. // *Радиохимия.* 1972. Т. 14. № 3. С. 890.
23. Tsushima S. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112. N 41. P. 13059.
24. Huang W., Xu W.-H., Schwarz W.H.E., Li J. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. N9. P. 4616.
25. Lu J.-B., Jiang X.-L., Wang J.-Q., Hu H.-Sh., Schwarz W.H.E., Li J. // *J. Comp. Chem.* 2023. Vol. 44. N 3. P. 190.
26. Kovács A. // *Struct. Chem.* 2020. Vol. 31. N 4. P. 1247.
27. Милюкова М.С., Гусев Н.И., Сентюрин И.Г., Склярченко И.С. Аналитическая химия плутония. М.: Наука. 1965. 455 с.
28. Varlashkin P.G. PhD Thesis. Knoxville: Univ. of Tennessee, 1985. 120 p.
29. Nitshe H., Roberts R., Becraft K., Prussin T., Keeney D., Carpenter S.A., Hobart D.E. Report LA-13017-MS, UC-802. US Department of Energy, 1995.
30. Sinkov S.I. Report PNNL-16844, WTP-RPT-165. US Department of Energy, 2007.
31. Peretrukhin V.F., Shilov V.P., Pikaev A.K. Contract DE-ACOS-87RL10930, WHC-EP-0817, UC-601. US Department of Energy, 1995.
32. Тананаев И.Г., Розов С.П., Миронов В.С. // *Радиохимия.* 1992. Т. 34. № 3. С. 88.
33. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.A., Skanthakumar S., Hu Y.J., Soderholm L. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 9. P. 5274.
34. Shilov V.P., Gogolev A.V., Fedosseev A.M., Ershov B.G. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65. P. 2351.
35. Fedosseev A.M., Bessonov A.A., Shilov V.P. // *Radiochim. Acta.* 2022. Vol. 110. N 12. P. 955.
36. Долженко В.Д., Беззубов С.И., Киселев Ю.М. // *ЖАХ.* 2012. Т. 67. № 2. С. 176.
37. Shashilov V.A., Lednev I.K. // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 5692.
38. Мефодьева М.П., Крот Н.Н. Соединения трансурановых элементов. М.: Наука, 1987. 302 с.
39. *The chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* / Eds L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2011. 4th ed. 4514 p.
40. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 9. С. 845.
41. Pikaev A.K., Gogolev A.V., Shilov V.P. // *Radiat. Phys. Chem.* 1999. Vol. 56. P. 483.
42. Elbergali A., Nygren J., Kubista M. // *Anal. Chim. Acta.* 1999. Vol. 379. P. 143.
43. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. Plutonium // *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* / Eds. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. Springer, 2006. P. 813.
44. Reilly S.D., Neu M.P. // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. P. 1839.
45. Тананаев И.Г. // *Радиохимия.* 1989. Т. 31. № 1. С. 46.
46. Perfiliev Yu.D., Benko E.M., Pankratov D.A., Sharma V.K., Dedushenko S.K. // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. Vol. 360. N 8. P. 2789.
47. Шилов В.П., Гоголев А.В. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 5. С. 725.
48. Sharma V.K., Mácová Z., Bouzek K., Millero F.J. // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55. N 12. P. 5594.
49. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А., Киселева И.Н., Шундрин Л.А., Попович М.П. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39. № 8. С. 1340.

50. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Шундрин Л.А., Киселева И.Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 12. С. 2069.
51. Pankratov D.A., Kiselev Yu.M., Komozin P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. N 11. P. 1794.
52. Pankratov D.A., Kiselev Y.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 9. P. 1451.
53. Shilov V.P., Ershov B.G. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 433.

SPECIFIC FEATURES OF REDUCTION OF PLUTONIUM(VI) OZONATION PRODUCTS IN SOLUTIONS OF VARIOUS NATURE ALKALIS

D. A. Pankratov*, A. Yu. Romanchuk, S. N. Kalmykov, V. D. Dolzhenko, Yu. M. Kiselev

Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory 1, str. 3, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru*

Received July 13, 2023; revised January 29, 2024; accepted February 5, 2024

The decomposition processes of plutonium hydroxo compounds formed under ozonation conditions in MOH (M = Li, Na, K) solutions of various concentrations were studied by UV–Vis spectroscopy using a modified nonlinear least squares method. The influence of the nature of alkali on the kinetics and mechanisms of spontaneous reduction of alkaline solutions of hydroxo compounds of plutonium(VII) was discovered. This influence and the “anomalies” in the UV–Vis spectra for ozonized plutonium solutions are associated with the presence in the systems of iron compounds in the form of impurities in commercially available LiOH, NaOH and KOH (analytically pure, chemically pure, and ultrapure grade). Even trace amounts of impurities in alkaline solutions of plutonium compounds change the mechanisms of their reduction through the active participation of iron in redox processes. They include the oxidation of iron to ferrate(VI) ions FeO_4^{2-} , followed by reduction to Fe^{3+} , probably through the stage of formation of an intermediate with a hydroxo derivative of plutonium(VI). As a result of the analysis of large arrays of spectral data, the spectra of individual components corresponding to compounds of plutonium(VI, VII) and iron (VI) were isolated.

Keywords: plutonium(VII), ferrate(VI), ozone, alkaline solutions, higher oxidation states.