

УДК 547.1'3 : 546.791

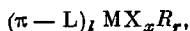
В. Г. СЕВАСТЬЯНОВ, В. П. СОЛОВЬЕВ, Д. Н. СУГЛОВОВ, В. А. ВОЛКОВ

СИНТЕЗ, НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА, СУБЛИМАЦИЯ И ТЕРМОРАСПАД УРАНОЦЕНА

Усовершенствована методика синтеза ураноцена из урана и циклооктатетраена. Изучено термическое поведение ураноцена в интервале температур 575—700 К в основном с применением тензиметрии на основе кварцевого манометра с трубкой Бурдона. Показано, что в интервале 575—680 К ураноцен равновесно сублимирует в виде мономера, равновесие конденсирования фаза—газ описывается уравнением $\lg p$ (Па) = $-(13.593 \pm 0.483) - (6613 \pm 296)/T$. Средняя энтальпия сублимации $\Delta H = 126.6 \pm 5.7$ кДж·моль⁻¹. Выше 680 К ураноцен постепенно распадается, образуя смесь соединений урана с продуктами распада лиганда—циклооктатетраена. Таким образом, высокое давление паров ураноцена (7400 Па при 680 К) позволяет эффективно применять ураноцен на отдельных этапах глубокой очистки урана и его соединений, и распад ураноцена выше 680 К исключает возможность получения высокочистого урана термоллизом соединения. Получен спектр паров ураноцена в области длин волн 570—620 нм.

Интерес к соединениям актиноидов, в частности к соединениям урана, всегда связан в определенной мере с проблемами ядерной энергетики. Он же способствовал открытию металлоорганических соединений актиноидов. Толчком к этому послужил синтез ферроцена [1].

Известные по систематическим публикуемым обзорам [2]—[6] металлоорганические соединения (МОС) актиноидов можно описать общей формулой



где М — актиноид, чаще всего U, Th, Np, Pu; $\pi - L$ — лиганд, содержащий π -систему: C_3H_5 (π -аллил), C_5H_5 (π -циклопентадиенил), C_8H_8 (циклооктатетраен), C_9H_7 (π -инденил) и их производные; R — радикал с σ -связью металла М с углеродным атомом: алкил, алкенил, алкинил, арил; X — лиганд, связанный с металлом М неуглеродным атомом: галоген, —OR, —SR, —NR₁R₂ и др. В приведенной формуле $l+x+r=3$ или 4, в большинстве случаев число π -L лигандов l равно 4 или 3, реже 1 или 2; x обычно равно 0, 1 или 2, реже 3; чаще всего $r=0, 1$, редко 2, 3, при $r=4$ (т. е. $l=x=0$) устойчивые комплексы пока не получены. Другие известные МОС актиноидов — обычно комбинация соединений $(\pi - L)_l MX_x R_r$ между собой (например, $(C_5H_5)_3U - C_6H_4 - U(C_5H_5)_3$, а так же с МОС неактиноидов (например, $(C_5H_5)_3U - C_5H_4FeC_5H_4 - U(C_5H_5)_3$).

Наиболее подробно исследованы циклопентадиенильные соединения актиноидов, открытые в середине 50-х годов [7], менее всего изучены открытые в конце 60-х, начале 70-х годов дициклооктатетраеновые комплексы и соединения с σ -связью углерода с атомом актиноида [2].

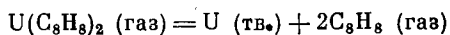
Для целей выделения урана, отделения его от вредных для ядерных процессов примесей, разделения изотопов урана, а также для глубокой очистки урана и нанесения металлических и окисных покрытий перспективными могут оказаться соединения циклооктатетраена и его производных с ураном, в частности циклооктатетраенуран $U(C_8H_8)_2$, названный ураноценом за сходство с ферроценом (структурное сходство — «сэндвич»-

структура, некоторые реакции органического кольца [2]), но существенно отличающийся как от ферроцена, так и от других МОС урана тем, что лиганд соединяется с металлом без отщепления атомов водорода, т. е. это комплекс двух молекул C_8H_8 и одного атома урана.

Ураноцен обладает заметной летучестью (по данным [8] около 10 Па до температуры 540 К), он не растворим в воде и не реагирует с ней, медленно взаимодействует с уксусной кислотой, разлагается сильными кислотами и основаниями и очень быстро кислородом [2].

Известные данные о свойствах ураноцена пока достаточно противоречивы [10] и [2], [8] и [9]. Интересно, что летучие соединения типа металл-циклооктатетраен (отсутствие других лигандов и атомов) пока известны лишь для актиноидов. Следует упомянуть, что из соединений актиноидов с циклооктатетраеном $Th(C_8H_8)_2$ в отличие от ураноцена разрушается водой [10].

Отмеченные особенности физико-химического и химического поведения ураноцена и его аналогов стимулируют работы по детальному исследованию этого класса соединений, в данном случае работы по изучению его термического поведения. Доказательством тому было появление в течение наших исследований статьи Бедфорда [8] о сублимации ураноцена. Сублимация ураноцена была исследована в интервале температур от 400 до 540 К методом молекулярного истечения Кнудсена с помощью вакуумных термовесов и масс-спектрометра. На основании своих экспериментов автор сделал вывод, что при сублимации ураноцена $U(C_8H_8)_2$ в газовой фазе присутствуют мономерные молекулы этого соединения и, кроме того, продукты его диссоциации $U(C_8H_8)$ и C_8H_8 . Выведены уравнения и рассчитаны термодинамические функции, описывающие процессы сублимации и диссоциации. Указано, что диссоциация по схеме

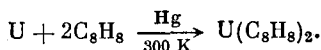


при данных температурах незначительна.

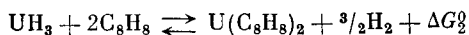
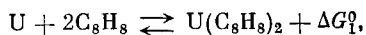
Наши исследования, которые охватывают температурный интервал термического поведения ураноцена от 575 до 700 К (в [8] 400—540 К) показывают, что даже при этих температурах незначительными являются любые процессы диссоциации ураноцена, вплоть до температуры 680 К, после которой происходит постепенный распад соединения. Механизм распада, вероятно, связан с отрывом лиганда, который затем претерпевает термоллиз.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка ураноцена. Ураноцен получили путем прямого взаимодействия металлического урана с жидким циклооктатетраеном при комнатной температуре в присутствии ртути:



Когда впервые эта реакция была осуществлена [11], указывалось на каталитическое действие следов ртути. Для повышения реакционной способности урана его предварительно переводили в пиррофорное состояние, несколько раз гидрируя (при 500 К и давлении водорода $6 \cdot 10^4$ Па) и дегидрируя уран (при 600 К и давлении 10^{-4} Па). Предварительно сравнением энергий Гиббса реакций



показано, что при 300 К $\Delta G_1^0 \approx (\Delta G_2^0 - 72.6)$ кДж/моль, т. е. с термодинамической точки зрения предпочтительной является первая реакция, поэтому важно тщательное дегидрирование урана.

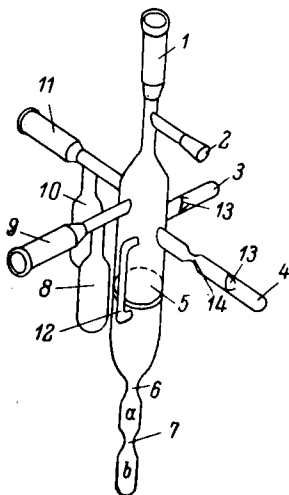
Исходные реагенты: уран (стружка) чистоты более 99 масс.%; циклооктатетраен (≥ 98 масс. %); водород (98 об. %); тетрагидрофуран (ТГФ) (марки ч.), высушенный над натрием; ртуть.

Опишем один из используемых вариантов синтеза. Реактор для синтеза ураноцена из урана и циклооктатетрана показан на рис. 1 (1, 9, 11 — муфты бесшмазочных тефлоновых кранов, позволяющих перекрывать ампулы 8 и 10, а также выход 2, соединяемый шлифом с вакуумной системой). ТГФ и циклооктатетраен Cot в количестве 10 и 1 мл соответственно заливали в ампулы 8 и 10. Уран по 1.5 г загружали в трубки 3 и 4, катализатор (ртуть) помещали на фильтр Шотта 5. Реактор через шлиф 2 подсоединяли к вакуумной системе (кран 1 открыт). ТГФ и циклооктатетраен тщательно дегазировали, замораживая жидкость в ампулах 8 и 10, затем, открывая краны 9 и 11, откачивали газы (до вакуума 10^{-4} Па), жидкость вновь размораживали при закрытых кранах 9 и 11. Этот цикл обезгаживания проводили до полного прекращения выделения пузырьков газа при плавлении. Реактор, соединенный с емкостью объемом ~ 2 л, отсекали от вакуумной системы, наполняли водородом ($6 \cdot 10^4$ Па), очищали водород нагреванием урана в трубке 3 до 800 К в течение 2 ч, затем измельчали гидрированием (500 К) — дегидрированием (600 К, откачивая водород до 10^{-4} Па) уран в трубке 4 и закрывали кран 1. Хорошо приготовленный дегидрированный уран при 300 К мгновенно впитывает катализатор, на образовавшуюся однородную массу на 8—12 сут заливают Cot , открывая ампулу 10. После этого, открыв ампулу 8 с ТГФ, экстракцией Сокслета вымывают из трубки 4 побочные продукты реакции (глицерообразная жидкость), остатки Cot и продукты неизбежной его конденсации в ампулы *a* и *b*, где их замораживают и оттаивают. Оттаивают объем 4 с оставшейся реакционной смесью и отделяют ураноцен от остатков урана и катализатора многократной возгонкой при 540 К в вакууме (10^{-4} Па). Все операции с ураноценом, если они проводятся не в вакууме, проводятся в боксе в атмосфере высокочистого газа (He , Ar , N_2).

Доочистку ураноцена от примесей проводили возгонкой вещества при температурах не выше 520 К и внешнем давлении $\leq 10^{-2}$ Па, используя приспособление, изображенное на рис. 2. Ураноцен в ампуле 3 помещали внутрь стеклянного (пирекс) приспособления, которое открытым концом присоединяли к высоковакуумному насосу и вакуумировали. Изгибаемая вакуумный планг 2, ампулу вскрывали и вещество пересыпали в зону возгонки 5, после чего перепаивали по месту 4. Нагревая зону 5, ураноцен возгоняли в чистую зону 6. Никелевым телом 11, приводимым в движение магнитом с внешней стороны трубки, сублимат собирали со стенок трубки в ампулу 10, после чего ее запаивали по месту 9. После двух-трех возгонок в указанных выше условиях ураноцен возгоняется без остатка. Массу запаянного в ампулу 10 вещества определяли взвешиванием трубки с микрошлифом 8 до и после загрузки ураноцена. Полученное очищенное вещество (игольчатые блестящие кристаллы черного цвета) в растертом состоянии темно-зеленое, в очень тонком слое — цвета морской волны. Относительно летучих примесей вещество было тензиметрически чистым (не более 0.4 моль. % примесей при 520 К).

И д е н т и ф и к а ц и я. Был снят ИК спектр очищенного возгонкой вещества (рис. 3). Спектр снимался на приборе UR-20 между пластинами KBr в дегазированном вазелиновом масле, спектральные полосы ураноцена согласуются с приведенными в [6].

П р и б о р ы и в ы п о л н е н и е т е н з и м е т р и ч е с к и х и с л е д о в а н и й. Изучение тензиметрического поведения ураноцена основывалось главным образом на исследовании равновесия конденсированная фаза—газ с применением кварцевого манометра с трубкой Бурдона (рис. 4), снабженного чувствительным преобразователем давления в электрическую емкость, включающим экранированный от внешних электрических и магнитных полей конденсатор с плоскими обкладками 9 и жестко закрепленную на стрелке манометра заземленную металлическую



← Рис. 1. Реактор для синтеза ураноцена из урана и циклооктатетраена.
Объяснение в тексте.

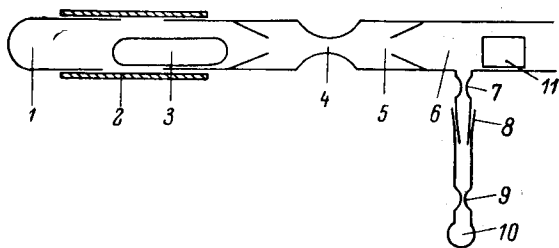


Рис. 2. Приспособление для очистки ураноцена и расфасовки в вакууме.
Объяснение в тексте.

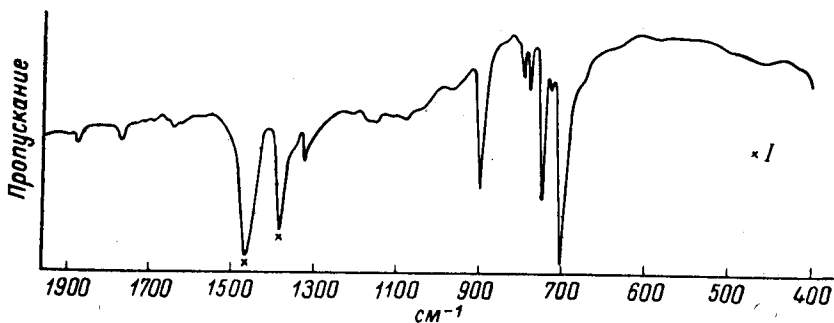


Рис. 3. ИК спектр ураноцена.
I — полосы вазелинового масла.

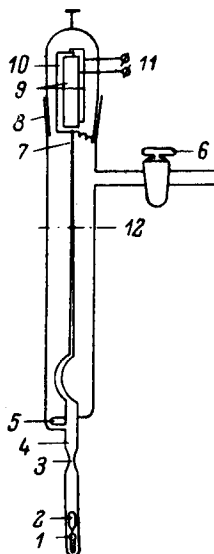


Рис. 4. Манометр с приспособлением для загрузки вещества и с преобразователем давления.
Объяснение в тексте.

пластину 10, являющуюся продолжением стрелки манометра между обкладками конденсатора и параллельную обкладкам [12]. С применением промышленных приборов по измерению электрической емкости (типа Е8-3, Е8-4 и др.) достигали чувствительности измерения давления ± 2 Па.

Манометр с преобразователем давления в электрическую емкость является частью тензиметрической установки, включающей вакуумный пост (ВУП-2К), термостат с автоматическим регулятором температуры (РТ-09), ртутный манометр (МБП) и цифровой мост (Е8-4). Температура до 620 К измерялась хромель-алюмелевыми термопарами и термометрами ТЛ-4 (ГОСТ 215-57), выше 620 до 700 К только термопарами.

Манометр с приспособлением для корректной загрузки ураноцена показан на рис. 4. Загруженную веществом тонкостенную ампулу 1 вместе с никелевым бойком 2 помещают в трубку 3, последнюю затем запаивают. Открыв кран 6, манометр вакуумируют до остаточного давления 10^{-2} Па, прокаливая (800 К) рабочий объем 4. Охладив манометр, бойком вскрывают ампулу и возгоняют (при 520 К) ураноцен в зону 4 рабочего объема манометра. Затем запаивают последовательно «перетяжки» 3 и 5 и помещают манометр в термостат. Дальнейший ход тензиметрического эксперимента не отличается от общеизвестного.

Температуру измеряли с точностью 0.1 К, колебания не превышали ± 0.5 К; градиент вдоль рабочей камеры составлял менее 2 К. При измерении давления насыщенных паров (над твердой фазой) из трех измеренных двумя термопарами и термометром значений температуры брали минимальное, в отсутствие твердой фазы (приближение идеального газа) — среднее.

Количество загруженного в манометр вещества предварительно оценивали по насыщенному весу ураноцена в ампуле, а также взвешиванием ампулы до и после ее загрузки (см. раздел «Экспериментальная часть»). Более точно величину загрузки определяли, анализируя после тензиметрического эксперимента загруженный в рабочую камеру манометра $U(C_8H_8)_2$ на содержание урана, для чего на воздухе вещество растворяли в течение суток в смеси концентрированной азотной кислоты и брома. После упаривания полученного раствора проводили фотометрический анализ остатка на уранил-ион с применением арсеназо III по известной методике [13]. Масса загрузки ураноцена в манометр колебалась около 10 мг (10^{-5} моля $U(C_8H_8)_2$).

Результаты и их обсуждение

Поведение газовой фазы ураноцена в зависимости от температуры изучалось как в равновесии с твердой фазой, так и в отсутствие последней.

Результаты по тензиметрическому исследованию ураноцена показали, что при нагревании до заданной температуры (в интервале 575—680 К) и при охлаждении до нее получалось, в пределах точности эксперимента, всегда одно и то же значение давления газовой фазы над твердым веществом. Не меняющееся давление газовой фазы устанавливалось быстро — в течение 10—15 мин с момента достижения заданной температуры. Таким образом, в интервале 572—680 К (соответствующий интервал давлений газовой фазы над твердым ураноценом 100—7400 Па) процесс конденсированная фаза—газ термически обратим, а выше 680 К происходят необратимые процессы, причем выше 700 К визуально заметна графитообразная пленка продуктов разложения на стенках рабочего объема манометра.

Равновесный участок давление—температура описывается уравнением

$$\lg p \text{ (Па)} = (13.593 \pm 0.483) - (6613 \pm 296)/T$$

(уравнение получено с применением метода наименьших квадратов [14], статистика Стьюдента, доверительная вероятность 0.95, число пар точек (p, T)=30).

Для правильного понимания полученных результатов были привлечены ранее полученные нами данные по термическому поведению лиганда циклооктатетраена [15], согласно которым в газовой фазе ненасыщенный пар циклооктатетраена от 290 до 570 К ведет себя как мономерный идеальный газ, а выше 570 К начинается постепенный процесс осмоления соединения. Обратимый же характер процесса, описываемого приведенным выше уравнением, при температурах на 100—200° выше температуры начала осмоления циклооктатетраена позволяет сделать вывод, что в газовой фазе нет свободного лиганда. Этот вывод косвенно подтверждает эксперимент по резкому охлаждению жидким азотом газовой фазы ураноцена — паров интенсивно зеленого цвета. Их конденсация происходит до темно-зеленых кристаллов, не отличающихся по внешнему виду и термическим свойствам от исходных кристаллов ураноцена. При этом ни разу не обнаружено следов замороженного циклооктатетраена (желтый налет). Характерно также, что давление ненасыщенного пара ураноцена изменяется линейно в зависимости от температуры в соответствии с законом Клапейрона, поэтому можно определить число молей n_r газовой фазы, зная объем рабочей камеры манометра. Величина n_U — общее число молей ураноцена в данном эксперименте, определенная фотометрически, всегда была больше или равна n_r , а разность $n_U - n_r$ не превышала 20 масс. % от n_r (т. е. не исключена олигомеризация ураноцена в парах). Учитывая вышесказанное, можно сделать вывод, что приведенное уравнение связи давления пара с температурой описывает единственное равновесие $U(C_8H_8)_2 (т.) \rightleftharpoons U(C_8H_8)_2 (г.)$, т. е. зависимость давления насыщенного пара ураноцена от температуры. В таком случае в соответствии с уравнением получаем среднюю энтальпию сублимации $\overline{\Delta H}$ ураноцена в интервале 575—680 К, равную 126.6 ± 5.7 кДж·моль⁻¹, и среднюю энтропию $\overline{\Delta S} = \overline{\Delta H} / T = 201.0 \pm 9.0$ Дж·моль⁻¹К⁻¹.

Высокие концентрации ураноцена в парах позволили провести качественное спектральное исследование газовой фазы ураноцена в видимой области длины волн и в интервале температур 600—680 К с применением дисперсионного решеточного монохроматора МДР-3. В области длин волн 570—620 нм обнаружена полоса поглощения ($\lambda = 608$ нм), которая была видна во всем исследуемом интервале. Оптическая плотность паров ураноцена, соответствующая этой длине волны, растет (как и давление) с увеличением температуры, а максимум оптической плотности не смещается.

Известно [16, 17], что в растворе толуола $U(C_8H_8)_2$ имеет несколько абсорбционных максимумов в видимой области, самый сильный среди них соответствует длине волны 615 нм, которая, таким образом, сдвинута в длинноволновую область на 7 нм относительно полосы поглощения паров ураноцена. Описанный характер поведения спектров паров ураноцена свидетельствует в пользу сделанного вывода о том, что до температуры 680 К ураноцен возгоняется, не подвергаясь химическим превращениям.

Л и т е р а т у р а

- [1] Лантаноиды и актиноиды. — Под ред. К. У. Бэгналла, М.: Атомиздат, 1977, с. 247—278.
- [2] Organometal. Chem. Rev., 1977, p. 189—222.
- [3] Marks T. J. — Accounts of Chem. Res., 1976, vol. 9, N 6, p. 223.
- [4] Marks T. J. — J. Organometal. Chem., 1976, vol. 119, p. 229.
- [5] Goffart J., Fuger J., Gilbert B. etc. — Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1975, vol. 11, N 9, p. 569.
- [6] Cernia E., Mазzei A. — Inorg. Chim. Acta, 1974, vol. 10, N 3, p. 239.
- [7] Методы элементоорганической химии. Подгруппы Cu, Sc, Ti, V, Cr, Mn. Лантаноиды и актиноиды. — М.: Наука, 1974, с. 915.
- [8] Bedford R. G. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, N 13, p. 1284.
- [9] Вторая Всесоюзная конференция по химии урана. Тезисы докладов. — М.: Наука, 1978, с. 71—72.
- [10] Advances in Organomet. Chem., 1970, vol. 9, p. 380.

- [11] Starks D. F., Streitwieser A. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol. 95, N 10, p. 3423.
- [12] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., 670833, СССР.
- [13] Уран. Методы его определения. — М.: Атомиздат, 1964, с. 253.
- [14] Корнилов А. Н. — ЖФХ, 1967, т. 41, № 12, с. 3096.
- [15] Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. — М.: Наука, 1977, с. 97, 98.
- [16] Karkner D. G. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, N 5, p. 1105.
- [17] Karkner D. G., Stone J. A., Jones E. R., Edelstein N. — J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 92, N 16, p. 4842.

(Получено 6 VIII 1979)