

УДК 546.791 : 546.15

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

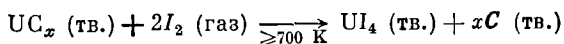
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАНОЦЕНА С ИОДОМ

Методом тензиметрии изучено взаимодействие ураноцена с иодом. При 420—450 К образуется черное кристаллическое вещество состава $UC_{16}H_{12}I_4$ (по данным элементного анализа) и выделяется около 4 мол. HI на 1 моль ураноцена. Вещество возгоняется без разложения при 860—880 К и давлении 10^{-2} Па. В его ИК спектре полоса ~ 470 $см^{-1}$ отнесена к колебанию связи C-1. Выше 460 К наблюдался медленный термоллиз смеси ураноцена с иодом. Выдерживание смеси при 800—830 К и давлении паров иода 10^4 Па в течение 20 ч приводит к образованию кристаллического UI_4 . На основе приведенных данных делается вывод, что возможно осуществление цепи превращений $(C_8H_8)_2 \rightarrow UI_4 \rightarrow U$ с целью получения высокочистого урана.

В литературе описаны производные дициклооктатетраенурана (ураноцена, $U(C_8H_8)_2$) с замещенными циклооктатетраеновыми циклами [1]. Все они являются соединениями типа $(RC_8H_7)_2U$, где R=Me, Et, *n*-Bu, —CH=CH₂, Ph, *c*-C₃H₅, —OCH₃, —N(CH₃)₂ и др., и типа 1, 3, 5, 7 $R_4C_8H_4)_2U$, где R=Me, Ph. Большое число этих соединений синтезировано с использованием производных циклооктатетраена [2], [4], другая часть производных ураноцена получена реакциями указанных R-групп, в частности взаимодействием соединений типа $(RC_8H_7)_2U$ с литийорганическими соединениями [4].

Устойчивость производных ураноцена в процессах реакций их R-групп, высокая термическая стабильность ураноцена (до 680 К [5]), устойчивость его по отношению к гидрированию над палладиевым катализатором [1] и то, что структурно аналогичный ураноцену ферроцен обладает ярко выраженной способностью к реакциям замещения атомов водорода циклопентадиенильных колец [6, 7], позволяет сделать вывод о возможности реакций замещения атомов водорода циклооктатетраенового лиганда в ураноцене.

Ранее нами показана невозможность получения чистого урана непосредственно термоллизом ураноцена [5, 8], хотя высокое давление паров ураноцена (до 7000 Па при 680 К) позволяет использовать его на отдельных этапах глубокой очистки урана. Термораспад ураноцена происходит (выше 680 К) с образованием углеродсодержащей твердой фазы (наличие карбидов урана UC_x). Энергия Гиббса реакций типа



отрицательна, поэтому по крайней мере при температурах не ниже температуры распада ураноцена в присутствии паров иода возможно образование тетраиодида урана, из которого можно выделить металлический уран (термоллиз UI_4 на раскаленной нити [9], электролиз), очищенный тем самым от микропримесей с использованием ураноцена.

Нашей задачей было изучение взаимодействия иода с ураноценом в широком температурном интервале с целью выяснения таких стадий и продуктов взаимодействия $U(C_8H_8)_2$ с I_2 , которые могли бы быть применены на отдельных этапах глубокой очистки урана и его соединений (это — летучие производные ураноцена и тетраиодид урана).

Основным методом исследования был тензиметрический (использование кварцевого манометра Бурдона).

Загрузка веществ в манометр. Методика очистки и загрузки ураноцена в тонкостенную ампулу подробно изложена в [8]. Аналогично загружали и очищали иод (квалификации ос. ч.).

Ампулы 5 и 6 (рис. 1), содержащие соответственно иод и ураноцен, вместе с бойками из кварца 4 и 7 помещали в две трубки рабочей камеры кварцевого манометра и наружные концы трубок запаивали. Открыв край 3, манометр вакуумировали до 10^{-3} Па, нагревая до 700 К рабочую камеру и оберегая от нагрева ампулы 5 и 6. Не охлаждая манометра, последовательно запаивали «перетяжки» 2 и 1, вскрывали (манометр охлажден) бойком 4 ампулу 5 с иодом и погружали манометр до уровня 8 в термостат.

Цифрами 9—12 на рис. 1 обозначен преобразователь давления в электрическую емкость (C_x). Использование кварцевого манометра с указанным преобразователем описано [8, 10].

В тензиметрическом эксперименте в интервале 300—650 К температуру и давление измеряли аналогично [8]. Низкие температуры 150—180 К измеряли медь-константовой термопарой, показания которой снимали с точностью $\pm 0.5^\circ$, стабилизированные значения низких температур выдерживали с точностью $\pm 1.5^\circ$.

Количества ураноцена и иода, используемые в опытах, обычно составляли около 0.03 и 0.2 ммоль соответственно.

Описание эксперимента. После вскрытия ампулы с иодом измеряли давление насыщенных и ненасыщенных паров иода в интервале температур 330—480 К (интервал давлений обычно при этом составлял $600\text{—}1.5 \cdot 10^4$ Па). Затем при 300 К вскрывали ампулу с ураноценом и наблюдали его взаимодействие с иодом по изменению давления газовой фазы

при различных температурах: наиболее характерно то, что в интервале 440—460 К первоначально наблюдали уменьшение числа молей газообразного (ненасыщенных паров) иода (в пределах $0.73\text{—}0.96$ мол. I_2 на 1 моль $U(C_8H_8)_2$); выдерживание системы при $440\text{—}450$ К в течение $8\text{—}12$ дней приводило к тому, что суммарное количество молей газовой фазы достигало первоначального значения, соответствующего числу молей загруженного иода, и в дальнейшем не менялось в интервале $440\text{—}460$ К.

Выше $450\text{—}460$ К происходило (наблюдали до 630 К) постепенное увеличение числа молей газовой фазы, значения давлений не воспроизводились, и на стенках рабочей камеры манометра наблюдали образование тонкого слоя термически распавшейся органической фазы, поэтому на первом этапе исследований температура не превышала 450 К.

При более высоких температурах проводили процесс синтеза тетраиодида урана. Для этого в вакууме (10^{-2} Па) в стеклянную с несколькими перетяжками пробирку загружали ураноцен и иод, пробирку запаивали, выдерживали несколько дней при 450 К, удаляли газовую фазу, заморозив (≈ 80 К) и отпаяв с ней часть ампулы, остальной объем помещали в двухзонную печь: зону ампулы с иодированным веществом нагревали до 800—830 К, температура остальной части ампулы ≈ 400 К, реакционную смесь выдерживали в таком режиме не менее 20 ч. После этого в ампуле обнаружено образование черных игольчатых кристаллов тетраиодида урана.

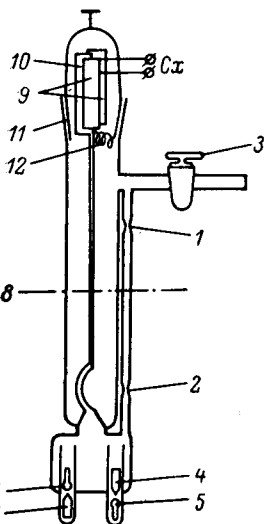
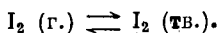


Рис. 1. Кварцевый манометр с приспособлением для загрузки веществ и преобразователем давления.

Пояснения в тексте.

Участок *ab* (рис. 2), характеризующий равновесие



служил для проверки корректности эксперимента: полученное в интервале 330–370 К уравнение связи давления насыщенного пара иода с температурой $\lg p (\text{Па}) = (12.260 \pm 0.474) - (3164 \pm 166)/T$, хорошо согласуется с известными данными [11]

$$\lg p (\text{Па}) = (12.384 \pm 0.028) - (3207 \pm 10)/T.$$

Участок *cd*, соответствующий термическому расширению газообразного иода в области 420–475 К, $p (\text{Па}) = (-143 \pm 188) + (31.238 \pm 0.419) T$ позволяет уточнить объем рабочей камеры манометра $V = 43.12 \pm 0.86$ мл.

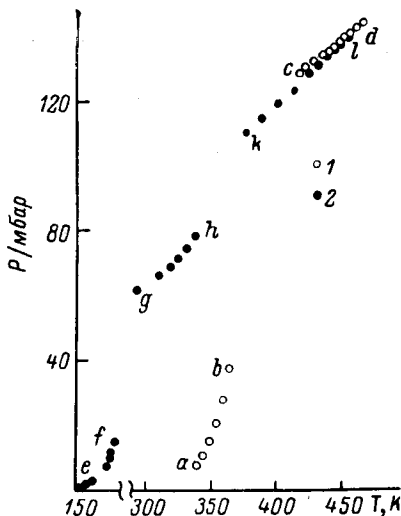


Рис. 2. Экспериментальные результаты по изучению взаимодействия $U(C_8H_8)_2$ (0.026 ммоль) с I_2 (0.162 ммоль).

1 — зависимость $p=f(T)$ для I_2 ; 2 — зависимость $p=f(T)$ после взаимодействия $U(C_8H_8)_2$ с I_2 .

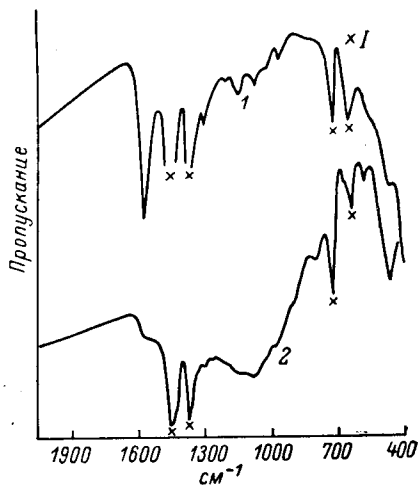


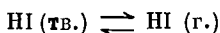
Рис. 3. ИК спектр $U(C_8H_8)_2I_4$.

1 — спектр возогнанного вещества (870 К и 10^{-2} Па); 2 — спектр вещества до возогнки; I — полосы поглощения вазелинового масла.

После взаимодействия ураноцена с иодом в интервале 375–460 К (участок *kl*) справедливо уравнение

$$p (\text{Па}) = (-2865 \pm 245) + (36.995 \pm 0.569) T.$$

Серия точек *ef* отражает температурную зависимость давления в интервале 150–175 К (100–1500 Па). В нескольких тензиметрических опытах (различные количества загруженных ураноцена и иода в манометр) эта зависимость воспроизводилась при охлаждении и нагревании. Резко охлаждая жидким азотом газовую фазу, удавалось наблюдать сначала конденсацию избыточного иода, а затем конденсацию бесцветного газа до твердого белого налета. Таким газом может быть или продукты распада ураноцена в среде иода (следовательно, и иодсодержащие фрагменты, так как циклооктатетраен высоко реакционноспособен [12]), или иодистый водород (замещение атомов водорода ураноцена на иод). Не исключена комбинация этих случаев. Если проанализировать термохимические свойства легких углеводородов и их иодпроизводных [13], можно сделать вывод, что кривая *ef*, вероятнее всего, соответствует равновесию между твердым и газообразным иодистым водородом

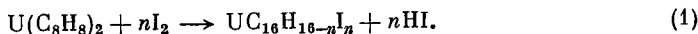


Для этого процесса получено

$$\lg p \text{ (Па)} = (9.687 \pm 0.599) - (1150 \pm 99)/T \text{ (} 149 \div 176 \text{ K)},$$

откуда $\Delta \bar{H}_{\text{субл HI}} = 22.0 \pm 1.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (^{15}I : $\Delta \bar{H}_{\text{крст.} \rightarrow \text{г. HI}} = 22.637 \pm 0.021 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Кривая gh (290—340 K) отражает процессы: $\text{J}_2\text{тв.} \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{г.})$ и термическое расширение HI ($p_{\text{HI}} = p_{gh} - p_{\text{I}_2} = (-320 \pm 359) + (22.06 \pm 1.12) T^*$), откуда количество HI -0.114 ± 0.008 ммол (на 0.026 ммол прореагировавшего $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$). Исходя из изложенного, мы предполагаем, что протекает реакция



В наших опытах $[\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2] : [\text{HI}] \approx 1 : 4$, что может соответствовать либо образованию тетраиодзамещенных изомеров ураноцена, либо смеси подзамещенных. Уменьшение числа молей газообразного иода в начальный период времени взаимодействия с $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$, а также отклонение линии kl (рис. 2) вниз от $-cd$ с понижением T мы объясняем образованием молекулярных комплексов иода соответственно с ураноценом и продуктом иодирования.

При нагревании продукт иодирования ураноцена возгоняется (полностью весь возогнать не удавалось) в области 860—880 K и давлении 10^{-2} Па, образуя блестящие неигольчатые черные кристаллы, которые вновь можно сублимировать без видимого разложения. Таким образом, образование ураносодержащих продуктов более летучих, чем ураноцен, не отмечено.

Получение качественных ИК спектров продукта иодирования (рис. 3) (возгона и остатка после сублимации) осложняется большим фоновым поглощением. Одна из постоянно наблюдаемых (470, 1300, 1580 см^{-1}) полос поглощения -470 см^{-1} (продукт между пластинами KBr, вазелиновое масло, инертная среда), вероятнее всего, соответствует колебаниям C—I-связи.

Для подтверждения выводов о синтезе соединения состава $\text{UC}_{16}\text{H}_{12}\text{I}_4$ из ураноцена и иода (в молях 1 : 7; в течение > 30 ч при 430—440 K) проведен элементный анализ указанного кристаллического вещества (совместная работа с Институтом химии при ГГУ, г. Горький) (вес. %)

Рассчитано: 25.05 (U), 20.23 (C), 1.28 (H), 53.44 (I)

Найдено 25.62 (U), 19.86 (C), 1.06 (H), 53.46 (I).

Второй продукт реакции (бесцветный газ, по данным тензиметрии, иодистый водород), отделенный от твердой фазы замораживанием в ампуле при 80 K и закаливанием, хорошо растворим в воде, бесцветный раствор имеет $\text{pH} < 7$ и образует соответственно желтовато-белый (AgI) и золотисто-желтый кристаллический (PI_2) осадки с ионами Ag^+ и Pb^{2+} , что не противоречит выводу о реакциях типа (1), происходящих с выделением HI.

Л и т е р а т у р а

- [1] Cotton S. A. — Organometal. Chem. Rev., 1977, p. 189—222.
- [2] Karraker D. G. — Inorg. Chem., 1973, vol. 12, N 5, p. 1105.
- [3] Harmon C. A., Streitwieser A. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, N 25, p. 8926.
- [4] Templeton L. K., Templeton D. H., Walker R. — Inorg. Chem., 1976, vol. 15, N 12, p. 3000.
- [5] Вторая Всесоюзная конференция по химии урана. Тезисы докладов. — М.: Наука, 1978, с. 71, 72.
- [6] Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г. — Усп. хим., 1958, т. 27, № 1, с. 10.
- [7] Tom A. S. — Chemic. Listy, 1977, год. 71, ч. 5, S. 479.

* Все тензиметрические результаты обрабатывались по методу наименьших квадратов [12], доверительная вероятность 0.95.

- [8] Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., Суглобов Д. Н., Волков В. А. — Радиохимия, 1981, т. 23, № 1, с. 66.
- [9] Ролстен Р. Ф. Иодидные металлы и иодиды металлов. — М.: Metallургия, 1968, с. 168—181.
- [10] А. С. 670833 (СССР).
- [11] Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. — М.: АН СССР, 1961, с. 318.
- [12] Белашенко Д. К., Ершов С. А., Фирсанова Л. А. Термодинамические методы расчета равновесия реакций, применяемых в производстве полупроводниковых материалов.:— М.: Ин-т стали и сплавов, 1972.
- [13] Schröder G. Cyclooctatetraen. — Karlsruhe: Verlag, Chemie, 1965, S. 16, 41, 42.
- [14] Робинovich В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1977, с. 59, 126, 160, 161, 197.
- [15] Термические константы веществ.— М.: ВИНТИ, 1965, Вып. 1, с. 67.

(Получено 9 IX 1979)