

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

**ВТОРАЯ  
ВСЕСОЮЗНАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО ХИМИИ УРАНА**

*Москва, 16-18 октября 1978 г.*

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
Москва 1978

В.Г. Севастьянов, В.П. Соловьев, Д.Н. Суглобов

Известное соединение урана с циклооктатетраеном - дициклооктатетраенилуранил (ураноцен) - принадлежит к уже большому классу соединений указанного лиганда и его производных с  $f$ -металлами [1].

Из названных соединений комплексы актинидов характеризуются сэндвичевой структурой, обладая заметной летучестью (менее  $10^{-1}$  Тор до температуры 550 К) [1], [2], устойчивостью к водным растворам некоторых кислот и щелочей в отсутствие кислорода [3]. Ураноцен, обладая указанными свойствами, может оказаться перспективным соединением для целей выделения, глубокой очистки, нанесения чистых пленок металла и его окислов, для разделения изотопов урана и т.п.

С этой точки зрения нами проводятся исследования термического поведения ураноцена; также изучена термическая стабильность лиганда - циклооктатетраена в интервале температур 290 + 570 К, и показано, что в газовой фазе лиганд ведет себя как мономерный идеальный газ, причем выше 570 К начинается постепенный процесс осмоления соединения [4].

Изучение термического поведения ураноцена основывается на исследовании равновесия конденсированная фаза - газ с применением кварцевого манометра с трубкой Бурдона, снабженного чувствительным преобразователем давления в электрическую емкость.

Перед загрузкой в манометр ураноцен дополнительно очищался сублимацией (при 520 К и  $5 \cdot 10^{-5}$  Тор посторонних газов); чистый продукт в этих условиях возгоняется без остатка. Полученное очищенное вещество (игольчатые блестящие кристаллы черного цвета) в растертом состоянии темнозеленое, а в очень тонком слое цвета морской волны. Относительно летучих примесей вещество было тензиметрически чистым (не более 0,05 Тор примесей при 520 К).

Наши измерения давления газовой фазы загруженного в манометр ураноцена показали, что в интервале температур 595 + 680 К (соответствующий интервал давлений 3,0 + 50,0 Тор) процесс конденсированная фаза - газ обратим и равновесен, а выше 680 К происходят необратимые процессы, причем выше 700 К заметно осмоление лиганда.

Равновесный участок давления - температура описывается уравнением:

$$\lg P(\text{Тор}) = - \frac{5810 \pm 300}{T} + (10,245 \pm 0,015) \cdot \frac{1}{T}$$

(получено с применением МНК [5] по статистике Стьюдента с достоверной вероятностью 0,98).

Обратимый характер процесса, описываемого уравнением  $\text{[4]}$ , даже выше температур осмоления циклооктатетраена  $\text{[4]}$  позволяет сделать вывод, что в пределах точности эксперимента свободный лиганда в газовой фазе нет. Кроме того, число молей ненасыщенной газовой фаз соответствует числу молей загруженного в манометр ураноцена.

Учитывая вышесказанное, можно сделать заключение, что приведенное уравнение связи давления пара с температурой описывает процесс сублимации ураноцена; при этом средняя энтальпия сублимации в интервале 595 + 680 К составляет  $\overline{\Delta H} = 111,2 \pm 5,7$  кДж.моль<sup>-1</sup>, а средняя энтальпия  $\overline{\Delta S} = 175,6$  Дж.моль<sup>-1</sup>.К<sup>-1</sup>.

В работе  $\text{[2]}$  в интервале температур 400 + 540 К и давлений газовой фазы  $10^{-4}$  +  $10^{-1}$  Тор данный процесс описан уравнением:

$$\lg P (\text{Тор}) = - \frac{5648 \pm 174}{T} + (13,7 \pm 0,5)$$

$$\overline{\Delta H} = 108,1 \pm 3,3 \text{ кДж.моль}^{-1}$$

$$\overline{\Delta S} = 126,2 \pm 9,1 \text{ Дж.моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Протекание указанной в  $\text{[2]}$  реакции  $U(C_8H_8)_2(g) \rightleftharpoons U(C_8H_8)(g) + C_8H_8(g)$  в пределах точности нашего эксперимента не наблюдается.

Таким образом, наши исследования показали, что ураноцен, обладающий заметной летучестью (до 50 Тор при 680 К), может быть успешно использован для процессов выделения и глубокой очистки урана.

### Л и т е р а т у р а

1. Organometallic Chemistry Reviews. Elsevier Sci. Publ. Co, Amsterdam, 1977, p. 189.
2. R.G.Bedford. - J. Phys. Chem., 1977, v. 81, N 13, 1284-1289.
3. Методы элементоорганической химии, подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантаноиды и актиноиды. М., 1974, с. 915
4. Г.Г.Девятых, В.Г.Севастьянов, В.П.Соловьев. Термическое поведение циклооктатетраена. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. г. Горький, 23-25 ноября 1977 г. М., "Наука", 1977, с. 97,98.
5. Ю.В.Линник. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. М., Физмат., 1958 с. 287.