

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова

---

СОЛОВЬЕВ Виталий Петрович

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УРАНСИДНОВ

(специальность 02.00.04 - физическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1981 г.

Работа выполнена в Ордена Трудового Красного Знамени Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

академик Г.Г. Девятых

кандидат химических наук В.Г. Севастьянов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук А.Д. Зорин

кандидат химических наук В.С. Петров

Ведущее предприятие:

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реагентов и особочистых химических веществ (ИРЕА).

Захист состоится " 13 " мая 1981 года  
на заседании Специализированного Совета К 002.37.01  
по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР  
(117071, Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря  
Специализированного Совета.

Автореферат разослан " " 1981 года.

Ученый секретарь Специализированного Совета  
кандидат химических наук *Денисов* И.Ф. Алеников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мета-органическая химия урана - сравнительно молодая область исследования. Попытки получить уранорганические комплексы предпринимались в 50-е годы в связи с поиском летучих соединений урана, подходящих для разделения его изотопов. В те годы были получены некоторые циклопентадиенильные  $\pi$ -комплексы урана и тория. В настоящее время наиболее подробно исследованы циклопентадиенильные соединения урана, поскольку комплексы аллена, индена, циклооктатетраэна (ЦОТ) и соединения с связью уран-углерод стали известны сравнительно недавно - в конце 60-х, начале 70-х годов. Металлоорганическая химия урана быстро развиваться начала только в последние десять лет. Это вызвано, по крайней мере, двумя причинами: перспективой использования уранорганических соединений в качестве катализаторов полимеризацииmono- и диолефинов; интересом к соединениям со связью уран-углерод, усилившимся после успешного синтеза в 1968 году бис-циклооктатетраэурана - "уреноцена",  $U(C_8H_8)_2$ . Среди уранорганических соединений ураноцены представляют новый тип сандвичевых металлоорганических соединений (МОС) с двумя восьмичленными ЦОТ кольцами в молекуле. Спектральные и химические свойства ураноценов достаточно полно изучены. Однако, нельзя считать окончательно решенными вопросы электронного строения, а термодинамические свойства, в частности, давления пара ураноценов практически не известны. Описанные в литературе методы получения отдаленных ураноценов, являющихся чрезвычайно чувствительными к кислороду, трудоемки и нелитерны. Оказалось, что известные ураноцены имеют заметное давление пара, т.к. передко очистку и получение кристаллов для рентгеноструктурных исследований проводят с помостью вакуумной взаимоги ураноценов при средних температурах. Летучие же соединения урана, как уточнилось, постоянно привлекают внимание исследователей.

лей в связи с потенциальной возможностью их прямого или косвенного применения для разделения изотопов и другой обработки урана в процессе получения топлива для ядерных реакторов.

МОС все шире применяются для получения высокочистых металлов и металлоксодержащих покрытий. Летучие ураноцены могли бы найти аналогичное применение для приготовления полупроводниковых пленок окислов урана, нанесения покрытий из урана, его окислов и карбидов. Исследование способов очистки ураноценов и разработка методов получения из них неорганических соединений позволили бы получать чистые или высокочистые урансодержащие реагенты. Для этого, однако, во-первых, необходима оценка принципиальной возможности получения урансодержащих веществ в высокочистом состоянии, поскольку уран самозагрязняется продуктами распада атомов, и, во-вторых, для того чтобы оценить эффективность получения чистых урансодержащих веществ через ураноцены, становится важным поиск различных методов получения высокочистых соединений урана. Таким образом, исследование процессов получения, изучение таких свойств ураноценов, как поведение в газовой фазе и термическая устойчивость, исследование методов очистки ураноценов и получение чистых неорганических соединений через ураноцены является актуальной задачей.

Цель работы заключается в разработке методов получения ураноценоа, в изучении фазовых равновесий кристалл-газ, термической устойчивости некоторых ураноценов и в исследовании методов получения из ураноценов таких соединений, как окислы, неорганические соли и галогениды урана. Работа посвящена также доказательству принципиальной возможности получения высокочистых урансодержащих веществ, поиску способов очистки ураноценов и оценке эффективности очистки урансодержащих соединений через ураноцены.

Научная новизна. Предложена схема синтеза ураноценов; получен  $I, I'$ -диметилураноцен по реакции дикаля метилциклооктатетра-

ена с хлоридом урана (IV). Записаны ИК-спектры метилциклооктатетраена и  $I, I'$ -диметилураноцена.

Изучены фазовые переходы конденсированная фаза-газ, давление насыщенных паров и термическая устойчивость паров циклооктатетрена, ураноцена,  $I, I'$ -диметилураноцена и тороцена.

Исследованы стадии и продукты химического взаимодействия кристаллического ураноцена с гексабориевым иодом, и разработан способ получения иода урана (IV) из ураноцена и иода.

Разработан метод очистки ураноценов многократной сублимацией. Из очищенного ураноцена получены высокочистые образцы закиси окиси урана и уранилнитрата.

Теоретически обоснована возможность получения некоторых радиоактивных веществ, в частности урана, в высокочистом состоянии.

Проведена бестигельная зонная перекристаллизация металлического урана. Показана перспективность метода для очистки урана от летучих примесных металлов.

Практическое значение. Разработанная методика синтеза позволяет получать ураноцены относительно быстро с выходом до 95 %.

Полученные данные по давлению, составу пара и термической устойчивости ЦОТ, ураноцена,  $I, I'$ -диметилураноцена и тороцена могут быть использованы при синтезе, изучении химических свойств и применении перечисленных веществ. Давление пара, средняя энталпия испарения ЦОТ, средние энталпии сублимации ураноцена,  $I, I'$ -диметилураноцена и тороцена могут служить справочными термодинамическими константами. Тот факт, что введение метильной группы в ураноцен на порядок увеличивает летучесть образующегося  $I, I'$ -диметилураноцена, позволяет искать еще более летучие производные ураноцена. Высокая летучесть и характер термораспада ураноценов открывают возможность для получения металлических, окисных и карбидных пленок урана, которые могут быть использованы при создании урансодержа-

жающих источников электроэнергии.

Высокая летучесть, обнаруженная для ураноценов, позволяет проводить опыты по воздействию лазерного излучения на пары этих веществ для оценки возможности выделения металлического урана и разделения его изотопов.

Метод очистки ураноценов, превращение их в окислы и галогениды урана могут быть применены на отдельных этапах технологических схем при получении чистых урансодержащих материалов.

Данные о закономерностях зонной перекристаллизации урана с целью доочистки металла могут быть использованы в технологии.

Сконструированная высокоточная тензиметрическая установка на основе разработанного преобразователя давления и известного кварцевого манометра может быть с успехом применена для исследования широкого класса физико-химических процессов с участием газовой фазы при давлениях 1-100 кПа.

Обобщенный и проанализированный, известный по 1979 год материал по ураноценам может быть использован как учебная литература по химии МОС урана.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на:

- ежегодных научных конференциях сотрудников ИОНХ АН СССР (декабрь 1977 г., ноябрь 1978 г., ноябрь 1979 г.);
- научном семинаре Института Химии АН СССР (г. Горький, май 1977 год);
- Всесоюзном совещании по МОС для получения металлических и окисных покрытий (г. Горький, 23-25 ноября 1977 г.);
- V Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (г. Днепропетровск, 27-30 июня 1978 г.);
- II Всесоюзной конференции по химии урана (г. Москва, 16-18 октября 1978 г.);
- II Всесоюзном совещании по химии летучих соединений естествен-

ных и искусственных радиоэлементов (г. Ленинград, 29,30 ноября 1978 г.);

--научных коллоквиумах лаборатории комплексных соединений актиноидных элементов (ИОНХ АН СССР).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ и получено авторское свидетельство СССР.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, теоретической, методической, экспериментальной частей, главы, содержащей анализ результатов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на страницах машинописного текста, исключая рисунки и таблицы. Работа содержит 44 таблицы, 62 рисунка и библиографических названий.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность работы, цели исследований, дана краткая аннотация работы.

Литературный обзор состоит из двух основных частей. Поскольку работа посвящена получению и исследованию свойств ураноценов, в первой части обзора рассматривается получение и свойства ураноценов и их актиноидных аналогов, известных с 1968 г. (момента открытия ураноцена) → 1979 г. включительно. В изучении ураноценов и их актиноидных аналогов невозможно обойтись без знания свойств ЦОТ, образующих с актиноидами рассматриваемые сандвичевые соединения вида  $M(\text{ЦОТ})_2$ , где  $M$ -актиноид. Поэтому выполнен краткий обзор свойств ЦОТ. Методы получения ураноценов и их актиноидных аналогов классифицированы по типам используемых реакций: прямой синтез из металла  $M$  и лиганда ЦОТ, обменные реакции дисмиона  $\text{ЦОТ}^{+2}$  с безводными соединениями  $M(\text{III})$  или  $M(\text{IV})$  и реакции взаимопревращения ураноценов. Сделан вывод, что имеющиеся высокоселективные реакции облучения ураноценов не противоречат возможности использования стадии их получения (особенно метода прямого син-

теза) на отдельных этапах глубокой очистки урановых препаратов. Ураноцены и их актиноидные аналоги являются твердыми веществами с молекулярной кристаллической решеткой. Структуры кристаллов и молекул ураноцена, тороцена, I,3,5,7,I',3,5',7'-октаметилуреноцена, бис-(цикlobутенциклооктатетраен)урана и I,3,5,7,I',3,5',7'-октафенилуреноцена определены методом дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах. Показано, что нет единого мнения об электронной структуре ураноценов. Достоверно, что связь М-ЦОТ является ковалентной в ураноцене и в относительно меньшей степени в тороцене; эта связь в случае урана и его ближайших актиноидных соседей оказалась самой прочной среди подобных структур планарных ЦОТ с атомом металла. Из термодинамических свойств ураноценов известна энталпия сгорания ураноцена и имеются немногочисленные и отрывочные факты по зависимости давления пара от температуры. Использование разными авторами процесса сублимации ураноценов для их очистки и выращивания кристаллов не противоречит возможности применения ураноценов для получения чистых урановых препаратов и ураносодержащих покрытий, что требует дальнего изучения термического поведения ураноценов. Ураноцены слабо растворимы в органических жидкостях; ураноцен, нептуноцен и плутоноцен достаточно устойчивы к действию воды, которой тороцен разрушается. Проанализированы магнитные свойства ураноценов и их актиноидных аналогов, а также масс-, ИК-, КР-, электронные, фотоэлектронные спектры и спектры ЯМР. Показано, что спектральные свойства ураноценов хорошо изучены и могут служить для идентификации и анализа рассматриваемых соединений. Ураноцены — самые устойчивые из известных уранорганических соединений. Для ураноценов, кроме реакций взаимопревращения, характеризующих свойства заместителей, наиболее типичны реакции разрушения сандвичевой структуры.

\* диссертационной работе из ураноценов пр. придано получение

некоторых высокочистых ураносодержащих веществ. Поэтому во второй части обзора рассмотрены литературные данные о высокочистых ураносодержащих веществах. На первом месте по чистоте среди ураносодержащих препаратов стоит японский эталон металлического урана JAERG-U4 с содержанием урана не менее 99,993 масс.%. Вопрос о получении высокочистого урана и его соединений в литературе специально не ставился, очистка урана подчинена задачам ядерной технологии, и поэтому основное внимание направлено на очистку урановых препаратов лишь от примесей с большим сечением поглощения тепловых нейтронов.

Теоретическая часть состоит из двух разделов. В первом разделе рассмотрена принципиальная возможность получения высокочистого урана и его соединений, т.к. результаты изучения ураноценов используются нами для получения некоторых высокочистых соединений урана. Уран, являясь радиоактивным, самозагрязняется продуктами распада атомов; соединения металла дополнительно могут загрязняться радиолитически. Используя общее уравнение Фланса массы, записанное для основного компонента ( $b$ ), по которому вещество названо высокочистым,

$$\int \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int \vec{J}_i d\vec{S} + \int \sigma_i dV,$$

где  $\rho$  — плотность компонента  $i$ ,  $V$  — геометрическая поверхность вещества объемом  $V$ ,  $\vec{J}_i$  — плотность потока компонента  $i$  через  $S$ ,  $\sigma_i$  — плотность внутреннего источника компонента  $i$ ,  $t$  — время, и упрощая это уравнение до всевозможных радиоактивных превращений компонента  $i$  в предположении замкнутости и однородности системы, показано, что радиоактивность урана с природным составом изотопов не препятствует получения урана или его соединений в высокочистом виде с содержанием примесей  $\geq 10^{-10}$  масс.%.

Во втором разделе теоретической части рассмотрены возможные

пути глубокой очистки урансодержащих веществ. Урансодержащий препарал, как и другие вещества, можно доочищать от микропримесей, применяя химические превращения или используя для этого лишь физические методы (например, фазовые переходы вещества); учитывать, однако, надо то, что наиболее эффективны многоступенчатые методы глубокой очистки, позволяющие очищать соединение на стадии получения, осуществлять физические методы очистки, превращать без существенного загрязнения очищенное соединение в необходимые другие вещества. С позиции этих требований рассмотрена перспективность глубокой очистки металлического урана, гидрида урана, галогенидов, тетраборгидридов и МОС урана. Показано, что среди перечисленных соединений ураноцены представляют большой интерес для получения высокочистого урана и его соединений.

В методической части описаны сконструированные приборы и установки. В изучении свойств ураноценов неоднократно применен тензиметрический метод исследования химических и физико-химических равновесий между конденсированной фазой и газом. Давление в интервале 0,1-100 кПа измеряли с помощью сконструированной тензиметрической установки, основу которой составляет комплекс промышленных приборов (вакуумный пост, цифровые вольтметры и измерители электромкости, регуляторы температуры и термостаты), кварцевый манометр с трубкой Бурдона с построенным к нему преобразователем давления в электромкость и разработанный воздушный термостат. Преобразователь давления служит для повышения точности измерения давления; это достигается тем, что преобразователь содержит конденсатор с плоскопараллельными обкладками, экранированными металлическим корпусом, соединенным с кварцевым манометром через шлиф. Обкладки по форме вытянуты вдоль стрелки манометра; на острис стрелки жестко закреплена легкая металлическая пластина, заземленная через корпус преобразователя тонкой проволокой; пластина, являясь продол-

жением стрелки, находится между обкладками конденсатора и частично выдвинута из его пространства. При подключении преобразователя к измерителю электроемкостей Е8-4 фиксируется изменение давления  $\pm 1$  Па, т.е. по чувствительности датчик превосходит или не уступает лучшим образцам подобных приборов. Абсолютное давление измеряли ртутным манометром МБП с точностью  $\pm 5$  Па. Для поддержания температуры в интервале 350-800 К с точностью  $\pm 0,3^\circ$  чаще всего использовали сконструированный цилиндрический воздушный термостат, содержащий вентилятор, несколько отражательных металлических кожухов, платиновый термометр сопротивления, служивший датчиком регулирования температуры прибором РТ-09 и размещененный как можно ближе к нагревательной обмотке термостата.

В отдельных случаях вместо кварцевого манометра с преобразователем давления применена конструкция манометра из монель-металла с электроемкостным датчиком давления.

В процессе измерений давления при различных температурах кварцевым манометром преобразователь давления находился при постоянной температуре ( $295 \pm 5$  К) в среде аргона. Поэтому не требовалось калибровать кварцевый манометр с преобразователем давления. Прoverка точности измерения давления тензиметрической установкой на основе кварцевого манометра и преобразователя давления выполнена по измерению давления газообразного аргона в интервале температур 340-420 К и давлений 9-11 кПа. Средняя случайная погрешность измерения давления составила  $\pm 0,6\%$  при 0,95 доверительной вероятности; систематическая ошибка - не более ( $-380 \pm 65$ ) Да. С применением описываемой установки погрешности в определении давлений и энталпий процессов с участием газовой фазы удалось снизить в отдельных случаях до  $\pm 0,2\%$ , применив термостаты, поддерживающие температуру с точностью  $\pm 0,05^\circ$ .

К тензиметрической установке вместо кварцевого манометра под-

ключали металлический манометр и проводили калибровку этого манометра по термическому расширению аргона во всем используемом температурном интервале от 300 до 825 К. Средняя случайная погрешность измерения давления составила  $\pm 0,7\%$ , систематическая ошибка —  $+493 \pm 214$  Па. В ходе дальнейших экспериментов приведенные систематические ошибки учтены.

Тензиметрическая установка на интервал давлений  $10^{-2}$ –10 Па основана на измерении давления по данным времени затухания колебаний кварцевой нити в газовой среде. Данный метод измерения давления усовершенствован, применив явление резонанса и киносъемку для создания и фиксирования колебаний нити. Точность измерения давления составила  $\pm 30\%$ . Точность определена по измерению давления насыщенного пара иода в интервале 260–270 К.

Постоянные температуры в интервале 150–200 К поддерживали с точностью  $\pm 1,5^\circ$ , в интервале 300–370 К — с точностью  $\pm 0,05^\circ$ , от 370 до 540 К — с точностью  $\pm 0,1^\circ$ , выше (до 800 К) — с точностью не хуже  $\pm 0,3^\circ$ . Максимальный температурный градиент вдоль рабочей камеры манометра меньше  $2^\circ$ . Температуру измеряли и записывали с точностью от  $0,05^\circ$  до  $0,2^\circ$  в соответствии с точностью поддержания постоянных значений температуры. Объемы камер манометров измеряли до  $\pm 0,2$  мл. Точность взвешивания  $\pm 0,00005$  г.

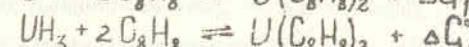
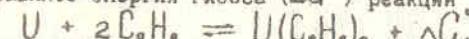
#### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Получение исследуемых веществ. Раздел посвящен методам получения ураноцена,  $\Gamma,\Gamma$ -диметилураноцена, тороцена и иодида урана (IV). Основное внимание удалено выбору оптимальных методов получения указанных веществ в чистом состоянии и с высокими выходами. Поскольку исследуемые вещества чрезвычайно чувствительны к кислороду (ураноцен и иодид урана (IV) пирофорны на воздухе) и влаге, все операции по их получению и изучению свойств проведены либо в чистом вакууме, либо в сухих обескислорожденных высокочистых га-

зах и растворителях.

Ураноцен приготовлен синтезом из урана и ЦОТ (катализитический и бескатализитический синтез, извлечение полученного вещества из реакционной массы экстракцией или возгонкой в вакууме) и по обменной реакции хлорида урана (IV) с дикалийциклооктатетраеном (выделение вещества из реакционной смеси экстракцией и возгонкой). Идентификация ураноцена производилась по ИК-спектру и методом элементного анализа. Содержание летучих примесей в ураноцене определено масс-спектрометрическим методом и по данным тензиметрических измерений. Содержание некоторых нелетучих примесей определено атомно-абсорбционным методом.

В отсутствии посторонних веществ ураноцен из металлического урана, измельченного гидрированием-дегидрированием, и ЦОТ образуется с выходом около 1 масс. % при 420 К в течение 7–8 часов. Основным побочным продуктом реакции является глицеринообразная жидкость состава  $C_8H_{18}$ . При 300 К за 20–25 часов практически не образуется  $C_8H_{18}$ , но выход ура оцена еще меньше. Поэтому для получения ураноцена с большим выходом была разработана схема получения  $U(C_8H_{18})$  взаимодействием металлического урана с жидким ЦОТ при комнатной температуре, при которой в присутствии ртути образуются лишь следовые количества глицеринообразной жидкости. Ртуть выбрали катализатором, исходя из того, что в литературе указывалось на каталитическое действие следов  $Hg$  при проведении реакции около 420 К. Известные термодинамические данные позволили нам сравнить энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций:



При 300 К  $\Delta G_1^\circ \approx (\Delta G_2^\circ - 72,6)$  кДж моль<sup>-1</sup>, т.е. с термодинамической точки зрения предпочтительной является первая реакция, поэтому важно тщательное дегидрирование урана в процессе его ко-

мельчения гидрированием-дегидрированием перед взаимодействием с ЦОТ. Синтез и выделение ураноцена из реакционной смеси проводили в специальных стеклянных реакторах двумя способами: либо экстрагировали побочные продукты реакции и непрореагировавший ЦОТ тетрагидроураном (ТГФ), а затем многократной возгонкой в вакууме 10 мПа разделяли ураноцен и ртуть, либо в том же вакууме испаряли из реакционной смеси при 420–430 К побочные продукты реакции, остатки ЦОТ и  $H_2$ , а затем через стеклянные фильтры в чистую зону реактора при 520–530 К возгоняли ураноцен. В первом случае выход ураноцена 60–70 мольн. %, во втором – 80–90 мольн. % (в расчете на ЦОТ, взятый для реакции с 5–10 кратным мольн. избытком урана). Удаление стадии экстракции позволило ускорить, упростить выделение синтезированного ураноцена и не вносить в него дополнительных примесей из экстрагента. По простоте методики, чистоте и выходу продукта безэкстракционный каталитический синтез в специальном реакторе признан нами лучшим методом получения ураноценов с использованием готовых циклооктатетраенов. Для оценки достоинств (выход и чистота получаемого вещества) методика прямого синтеза ураноцена был также приготовлен в растворе ТГФ по обменной реакции дикалийциклооктатетраэна,  $K_2C_8H_8$ , с  $UCl_4$  в атмосфере  $Ar$  при 240 К. Исходный  $K_2C_8H_8$  получен синтезом из калия и ЦОТ в ТГФ при 240 К. Выход ураноцена составил 16 мольн. % после экстракции бензолом из реакционной смеси в экстракторе Сокслета и последующей очистки сублимацией при 450–480 К и давлении 1 мПа.

$I, I'$ -диметилураноцен,  $U(C_8H_7CH_3)_2$ , и ураноцен сходные неполярные соединения с близкими молекулярными массами. Наличие боковых легких заместителей в молекуле  $I, I'$ -диметилураноцена может привести к тому, что это соединение будет обладать менее плотной молекулярной кристаллической решеткой относительно ураноцена.

В этом случае надо ожидать, что  $U(C_8H_7CH_3)_2$  будет более летуч, чем  $U(C_8H_8)_2$ .

Для изучения свойств, в том числе летучести и термостабильности,  $I, I'$ -диметилураноцен был приготовлен по обменной реакции  $UCl_4$  с дикалийметилциклооктатетраеном,  $K_2C_8H_7CH_3$ . Методика проведения обменной реакции аналогична описанной для ураноцена. Метилциклооктатетраен для осуществления обменной реакции получен при взаимодействии бромциклооктатетраэна с эфирным раствором металлития в ТГФ при 210 К в атмосфере  $Ar$ . Чистота  $C_8H_7CH_3$  определена хроматографически;  $C_8H_7CH_3$  идентифицирован спектрально: полученный УФ-спектр совпадает с известным. Записан ИК-спектр метилциклооктатетраэна. С целью идентификации были получены ИК-, электронный- и масс-спектр  $I, I'$ -диметилураноцена. ИК-спектр содержит полосы поглощения, близкие к наблюдаемым в ИК-спектре ураноцена, кроме того, появляются полосы 1335, 950, 940, 920, 760, 725  $\text{cm}^{-1}$ , близкие к полосам поглощения в ИК-спектрах других алкильных производных ураноцена. Электронный спектр поглощения содержит четыре полосы в области 400–700 нм, характеризующие ураноценовую структуру. Масс-спектр  $I, I'$ -диметилураноцена показывает, что кроме основного вещества возможно присутствие метилураноцена в количестве, не превышающем 10 масс. %.

Торий, – один из наиболее вероятных примесных элементов в уране, – образует изоморфное ураноцену соединение – тороцен,  $Th(C_8H_8)_2$ . Для оценки перспективности применения ураноценов для приготовления высокочистых соединений урана необходимо сравнить давление пара и термостабильность ураноцена и тороцена. Для этого тороцен получен аналогично ураноцену из  $ThCl_4$  и  $K_2C_8H_8$  при 195 К с выходом 50–60 мольн. % после экстракции  $Th(C_8H_8)_2$  толуолом. Дополнительно соединение очищали возгонкой в вакууме 1 мПа при 430–450 К. Тороцен идентифицирован по ИК-спектру и методом элемент-

ного анализа.

Как будет показано ниже, из ураноцена можно получить иодид урана (IV). Для разработки оптимального метода очистки  $U\text{C}_4$ , полученного из ураноцена, и для поиска методов последующего выделения металла из  $U\text{I}_4$  предложен упрощенный метод синтеза иодида урана (IV) из металлического урана и иода в вакуумированной ампуле при температуре урана 800-820 К и температуре остальной части ампулы 460 К. Иод необходимо брать с таким избытком, чтобы давление пара иода в ампуле составляло  $\geq 1$  кПа. Иодид урана (IV) анализировали весовым методом и с помощью потенциометрического титрования на иод.

Фазовые превращения и термическую устойчивость ЦОТ, ураноцена, 1,1'-диметилураноцена и тороцена изучали, главным образом, методом тензиметрии, эффективной в данном случае потому, что для исследуемых веществ характерен фазовый переход конденсированная фаза-газ

Температурная зависимость давления насыщенного пара ЦОТ в литературе не известна. По этой причине для выбора оптимальных условий синтеза ураноценов и расшифровки результатов тензиметрического эксперимента по изучению равновесия кристалл-газ для ураноценов потребовалось исследование термических свойств ЦОТ. Анализ ЦОТ на примеси выполнен хроматографически: суммарное содержание примесей в ЦОТ около 1 масс.%. В процессе загрузки в манометр ЦОТ досыпали фракционированной молекулярной перегонкой. Равновесное с жидкой фазой давление пара ЦОТ было измерено в температурном интервале 295-390 К. Ненасыщенный пар ЦОТ при давлениях  $\sim 10$  кПа линейно расширяется с температурой от 295 до 560 К, выше 560 К происходит термически необратимые процессы. В результате получено, что в интервале 295-390 К давление насыщенного пара ЦОТ с точностью не хуже 0,5% описывается приведенным в табл. I уравнением. Все уравнения табл. I получены по методу наименьших квадратов.

Таблица I.  
Температурные зависимости давления насыщенного пара циклооктатетраена, ураноцена, 1,1'-диметилураноцена и тороцена.

Вещество	Давление насыщенного пара, Па	Температурный интервал, К
циклооктатетраен, $C_8\text{H}_8$	$\lg P$ (Па) = $(10,007 \pm 0,025)$ - $(2069 \pm 8)/T$	295 - 390
ураноцен, $U(\text{C}_8\text{H}_8)_2$	$\lg P$ (Па) = $(13,551 \pm 0,342)$ - $(6528 \pm 211)/T$	575 - 680
1,1'-диметилураноцен, $U(\text{C}_8\text{H}_7\text{CH}_3)_2$	$\lg P$ (Па) = $(11,094 \pm 0,061)$ - $(4522 \pm 35)/T$	520 - 620
тороцен, $Tl(\text{C}_8\text{H}_8)_2$	$\lg P$ (Па) = $(11,498 \pm 0,201)$ - $(5257 \pm 130)/T$	600 - 665

ратов с использованием статистики Стьюдента при доверительной вероятности 0,95. Вычисления выполнялись на машине БЭСМ-6 по программе, составленной на языке "Фортран". Ненасыщенный пар ЦОТ при давлениях  $\approx 10$  кПа ведет себя как мономерный идеальный газ (с точностью  $\pm 1$  мольн.%) и выше 680 К испытывает термические превращения: сначала олигомеризацию и осмоление (до  $\approx 600$  К), затем термораспад образовавшихся продуктов (пиролиз).

Возогнанный после синтеза ураноцен перед тензиметрическим экспериментом дополнительно очищали от примесей сублимацией в вакууме 10 мПа при 520 К, используя приспособление, позволяющее расфасовывать ураноцен в вакууме в тонкостенные ампулы и взвешивать. Критерием чистоты ураноцена на летучие примеси служил масс-спектральный анализ вещества на приборе МИ-1311. Из ураноцена, нагретого до 420 К при давлении 0,1 мПа, не выделялось летучих соединений примесных металлов и следов растворителей, т.е. летучих примесей в ураноцене было менее 0,1 масс.%. В замкнутый объем кварцевого манометра ураноцен возгоняли в вакууме 1 мПа при 520 К из механически вскрытой ампулы. Поведение газовой фазы ураноцена в зависимости от температуры изучалось как в равновесии с варьируемой по количеству твердой фазой, так и в отсутствии последней. В интервале 570–680 К процесс конденсированной фаза–газ является термически обратимым и независимым от количества твердой фазы. Выше 680 К происходят необратимые процессы с образованием уран– и углеродсодержащей твердой фазы. Ненасыщенный пар ураноцена до 680 К при нагревании линейно расширяется по закону Клапейрона–Менделеева. Высокие концентрации ураноцена в насыщенном паре позволили провести качественные спектральные наблюдения над газовой фазой в интервале 600–680 К в области длин волн 570–620 нм с помощью дисперсионного решеточного монохроматора МДР-3. Обнаружена полоса поглощения ураноцена с  $\lambda = 608,0$  нм. Оптическая плотность паров ураноцена, соответствующая  $\lambda$ , растет с увеличением температуры, как и давление, а максимум оптической плотности не смешается. Используя приведенные спектральные данные и данные о термостабильности ЦОТ, сделано заключение, что до 680 К ураноцен сублимирует–десублимирует без каких-либо химических превращений. Давление насыщенного пара ураноцена в зависимости от температуры в интервале 575–680 К (соответствующий интервал давлений 120–7300 Па) описывается уравнением, приведенным в табл. I. Выше 680 К газообразный ураноцен медленно распадается, образуя уран– и углеродсодержащую твердую фазу. Следовательно, в отсутствии других веществ термораспад ураноцена не позволяет получить чистый уран.

Давление пара I, I'-диметилураноцена и тороцена в равновесии с твердой фазой изучали также с применением кварцевого манометра с преобразователем давления. Методика эксперимента при дополнительной очистке вещества возгонкой (в данном случае для  $U(C_6H_5CH_3)_2$  около 450 К в вакууме 10 мПа, для  $Tl(C_6H_5)_2$  при 520 К и 10 мПа) перед загрузкой его в манометр аналогична изложенной для ураноцена.

В интервале 520–620 К получены равновесные значения давления пара над твердой фазой I, I'-диметилураноцена. Выше 620 К соединение претерпевает постепенный термораспад. Таким образом, I, I'-диметилураноцен термически стабилен до 620 К. Давление насыщенного пара I, I'-диметилураноцена в зависимости от температуры в интервале 520–620 К (соответствующий интервал давлений 250–6320 Па) подчиняется уравнению, представленному в табл. I. В интервале 575–620 К I, I'-диметилураноцен в среднем в 10 раз более летуч, чем ураноцен. Равновесное давление газовой фазы над твердой фазой тороцена измерено в температурном интервале 600–683 К.

В интервале 445–455 К давление насыщенного пара тороцена измерено, используя тензиметрическую установку на основе манометра с кварцевой нитью. В интервале 600–683 К температурная зависимость давления насыщенного пара тороцена подчиняется уравнению в табл. Сравнение давлений насыщенных паров ураноцена и тороцена показало, что наибольшее различие летучестей этих веществ наблюдается ниже от 648 К, при которой  $P_{U(C_8H_8)_2} = P_{Th(C_8H_8)_2}$ .

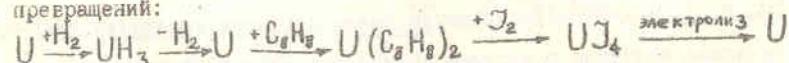
Взаимодействие ураноцена с иодом. Исследование взаимодействия ураноцена с иодом интересно по следующим соображениям: устойчивость производных ураноцена в процессах реакций их R-групп, высокая термическая стабильность ураноцена, устойчивость его по отношению к гидрированию над палладиевым катализатором и то, что структурно аналогичные ураноцену ферроцен и бис-бензолхром обладают способностью к реакциям замещения атомов водорода, позволяют сделать вывод о возможности замещения атомов водорода ЦСТ лигандов в соединении. Кроме того, как мы показали, термораспад ураноцена приводит к образованию углеродсодержащей твердой фазы. Энергия Гиббса реакций типа  $UC_x^{(тв.)} + 2I_2(r) \xrightarrow{770K} UI_4^{(тв.)} + xC_{18}$  отрицательна. Поэтому, по крайней мере, при температурах не ниже температуры термораспада ураноцена в присутствии иода возможно образование иодида урана (IV), из которого легко выделяется чистый металл.

В интервале 440–450 К в течение 50–80 часов кристаллический ураноцен и газообразный иод при давлениях  $\leq 15$  кПа образуют иодистый водород и иодсодержащее черное кристаллическое вещество состава  $UC_{16}H_{12}I_4$ . Образование иодистого водорода доказано измерением давления его насыщенного пара над твердым НІ в интервале 150–175 К. В литературе не обнаружено надежных данных по давлению пара НІ. Полученные из тензиметрических данных средняя энталпия сублимации  $\Delta H_s(HI) = 22,02 \pm 1,9$  кДж·моль<sup>-1</sup> хорошо

шо согласуется с известной величиной  $\Delta H_{s,230K}(HI) = 22,637 \pm 0,021$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Иодистый водород также идентифицирован по реакциям с нитратами серебра (I) и свинца (II). Состав твердого продукта,  $UC_{16}H_{12}I_4$ , определен по данным тензиметрических измерений и методом элементного анализа. По-видимому,  $UC_{16}H_{12}I_4$  – смесь изомеров иодированного ураноцена. Предполагать о сохранении в  $UC_{16}H_{12}I_4$  сандвичевой структуры позволяет следующее: это кристаллическое вещество в вакууме 10 мПа при 860–880 К не претерпевает термораспада и хорошо сублимирует, имеет в ИК-спектре подобно ураноценам максимумы поглощения 1580, 1300 см<sup>-1</sup>, а полоса поглощения 470 см<sup>-1</sup>, вероятнее всего, соответствует колебаниям C–I связи. Таким образом, в данном случае на стадии иодирования ураноцена в относительно мягких условиях не образуется ураносодержащих продуктов более летучих, чем исходный ураноцен. В более жестких условиях в интервале 800–830 К при давлениях газообразного иода над  $UC_{16}H_{12}I_4$  около 20 кПа образуется иодид урана (IV) (метод проведения реакции эквивалентен описанному при получении  $UI_4$  из U и  $I_2$ ). Это открывает путь к получению из очищенного ураноцена чистых галогенидов урана.

Электролиз иодида урана (IV). Важно было показано, что ураноцен можно превратить в иодид урана (IV). Последующее электролитическое разложение иодида урана (IV) может являться одним из путей выделения металла после очистки урана через ураноцен. Для дальнейшего исследования возможности проведения этой цепи превращений осуществлен электролиз расплава иодида урана (IV), полученного синтезом из металла и иода. Электролиз выполняли в кварцевом U-образном сосуде с молибденовым катодом и угольным анодом. Вместе с  $UI_4$  в электролизер помещали  $I_2$  для подавления реакции распада иодида урана (IV) до иода и иодида урана (III). Зону электролизера, где находился  $UI_4$  с погруженными в него электродами, нагревали

до 810–830 К, поддерживая температуру остальной части электролизера в пределах 340–370 К. Электролиз проведен при плотности тока на катоде 0,03–0,06 А·см<sup>-2</sup> и напряжении 11–15 В в течение 4–6 часов. На молибденовом катоде металлический уран зафиксирован в виде мелкодисперсного черного пирофорного порошка. Таким образом в результате доказана возможность осуществления следующей цепи превращений:



чистка ураноцена многократной сублимацией была проведена после того, как тензиметрическим методом были доказаны высокая летучесть и термостабильность ураноцена. Реактор, используемый для проведения многократной сублимации ураноцена, представлял собой стеклянную трубку с чередующимися перетяжками и стеклянными фильтрами. Реактор позволял проводить 5–7 кратную фракционированную сублимацию вещества в вакууме 1 мм.рт.ст при 590–610 К. Фильтры препятствовали захвату кристаллов вещества его парами. Для анализа на микропримеси очищенный ураноцен либо растворяли в ОСЧ азотной кислоте, получая уранилнитрат, либо прокаливанием на воздухе при 1170 К в течение 5–7 часов получали закись–окись урана. Уранилнитрат и закись–окись урана анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре "Перкин–Элмер 303". Относительное исходного урана в полученных образцах зафиксировано уменьшение концентрации магния с  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $10^{-3}$ , цинка с  $2 \cdot 10^{-1}$  до  $10^{-4}$ , железа с  $10^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  и меди с  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-4}$  масс. %. В чистых образцах  $\text{UD}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  содержание примесей  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$  совпадало с содержанием указанных примесей в азотной кислоте, в растворе которой проводился анализ.

Бестигельная зонная перекристаллизация урана проведена на установке С-701. В уране после двух проходов расплавленной зоны в одном направлении суммарное содержание雜опримесей уменьшилось

с 0,8 до 0,4 ат. %. В уране, главным образом, снизилось содержание летучих примесных металлов. То, что расплавленная зона плохо удерживалась поверхностными силами и происходило образование пленки химических соединений на поверхности металла, явилось основной трудностью проведения зонной плавки урана. Следовательно, метод получения чистых ураносодержащих препаратов через ураноцены оказывается весьма перспективным, т.к. простая бестигельная зонная перекристаллизация урана позволяет удалить из урана в основном примеси летучих металлов, в то время как с использованием ураноцена возможно удаление и нелетучих же аллов.

#### ВЫВОДЫ

1. Изучено получение ураноцена синтезом из урана и циклооктатетраэна и по обменной реакции хлорида урана (IV) с дикалийциклооктатетраеном, I, I'-диметилураноцена по обменной реакции хлорида урана (IV) с дикалийметилциклооктатетраеном, тороцена по обменной реакции хлорида тория (IV) с дикалийциклооктатетраеном.

Предложена схема синтеза ураноцена из металлического урана и циклооктатетраэна, не включающая стадии экстракции ураноцена из реакционной массы, что позволяет получать ураноцен без примесей органических веществ и с высоким выходом.

2. Исследованы фазовые превращения конденсированная фаза – газ и термическая устойчивость циклооктатетраэна, ураноцена, I, I'-диметилураноцена и тороцена. Получены температурные зависимости давления насыщенного пара перечисленных веществ. Определена средняя в интервале 295–470 К энталпия испарения циклооктатетраэна, равная  $39,62 \pm 0,16$  кДж·моль<sup>-1</sup>, определены средние энталпии сублимации  $\Delta H_s$  ураноцена ( $\Delta H_s = 126,1 \pm 4,0$  кДж·моль<sup>-1</sup> в интервале 575–680 К), I, I'-диметилураноцена ( $\Delta H_s = 86,57 \pm 0,67$  кДж·моль<sup>-1</sup> в интервале 520–620 К), тороцена ( $\Delta H_s = 100,6 \pm 2,5$  кДж·моль<sup>-1</sup> в интервале 600–683 К). Установлены температуры начала термораспада газообраз-

ных циклооктатетраена, ураноцена, I,I'-диметилураноцена и тороцена. 3. В интервале 575-620 К I,I'-диметилураноцен в среднем в 10 раз более летуч, чем ураноцен. Таким образом, введение алкильного заместителя существенно увеличивает летучесть образующегося производного ураноцена, что является следствием уменьшения плотности упаковки молекул в кристалл, и как результат этого, меньшего межмолекулярного взаимодействия.

4. Исследовано взаимодействие кристаллического ураноцена с газообразным иодом. Промежуточными продуктами реакции являются кристаллическое вещество состава  $UC_{16}H_{12}I_4$  и иодистый водород. Конечным урансодержащим продуктом взаимодействия ураноцена с иодом является иодид урана (IV). Методом электролиза из иодида урана (IV) получен металлический уран. В результате доказана возможность получения окислов, неорганических солей и галогенидов урана из ураноценов.

5. Проведена очистка ураноцена многократной сублимацией. Показана перспективность применения ураноценов для получения чистых препаратов уранилнитрата и акси-окиси урана. Проведена очистка урана методом бестигельной зонной перекристаллизации. Сделано заключение, что простая бестигельная перекристаллизация урана позволяет удалить из урана в основном примеси летучих металлов, в то время как с использованием ураноцена возможно удаление и налетучих металлов.

6. На основе общего уравнения баланса массы показано, что радиоактивность урана не препятствует получению ураносодержащих веществ в высокочистом состоянии с содержанием примесей, в том числе производных реципида урана, около  $10^{-8}$  масс. %.

7. Сконструирована установка для прецизионных измерений давления газов и паров с точностью  $\pm 0,2\%$  в интервале давлений 1-100 кПа в температуре 60-1000 К с помощью кварцевого манометра с трубкой

Бурдона. Повышение точности достигается применением разработанного электроэмкостного преобразователя давления и воздушного термостата с хорошим поддержанием температуры.

Основные материалы диссертации изложены в публикациях:

1. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Возможность глубокой очистки некоторых радиоактивных веществ. - Радиохимия, 1979, т.21, №3, с.451-453.
2. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Давление пара циклооктатетраена. - Журнал физической химии, 1979, т.53, №7, с.1660-1662.
3. А.с. 670833 (СССР). Преобразователь давления /В.Г. Севастьянов, В.П. Соловьев/. - Опубл. в Открытия, изобретения, промышл. образцы, товарные знаки, 1979, №24, с.135.
4. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Фидатова И.С. Преобразователь давления и тензиметрическая установка на его основе. - Журнал физической химии, 1980, т.54, вып.6, с.1615-1618.
5. Девятых Г.Г., Севастьянов В.Г., Соловьев В.П. Термическое поведение циклооктатетраена. - II Всесоюзное совещание по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий (23-25 ноября 1977 г.): Тез. докл./Институт химии АН СССР (г. Горький). - М.: Наука, 1977, с.97, 98.
6. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Буцкий Б.Д. О тензиметрических измерениях фторидов при повышенных температурах. - Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов (27-30 июня 1978 г.): Тез. докл./Институт общей и неорганической химии АН СССР им. Н.С. Курнакова, Днепропетровский институт инженеров г/д транспорта им. М.И. Калинина. - М.: Наука, 1978, с.255.
7. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Сугробов Д.И. Термическое поведение ураноцена. - Вторая Всесоюзная конференция по химии урана (16-18 октября 1978 г.): Тез. докл./АН СССР, Гос. Комитет по использованию атомной энергии СССР. - М.: Наука, 1978, с.71, 72.

8. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Суглобов Д.Н., Волков В.А.  
Синтез, некоторые свойства, сублимация и термораспад ураноцена.-  
Радиохимия, 1981, т.23, №1, с.66-72.
9. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Марченко В.А., Касьянов В.Г.,  
Гайворонский П.Е. Бестигельная зонная плавка урана.- Радиохимия,  
1981, т.23, №1, с.135-138.
10. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Суглобов Д.Н., Волков В.А.  
Взаимодействие ураноцена с исдом.- Радиохимия, 1981, т.23, №1, с.73-77.
- II. Севастьянов В.Г., Соловьев В.П., Леонов М.Р., Ильющенков В.А.  
I, I'-диметилураноцени: синтез, летучесть и термическая стабильность.-  
Радиохимия, 1981, т.23, №1, с.78-81.

*Рукж*

Зееке № 5. 12/1-81г. Объем 2п.л. Тираж 100 экз.

Ротенпринт ЦЭМИ АН СССР.