

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 4, 2021

Технеций в газовых выбросах технологии остекловывания радиоактивных отходов (обзор научно-технической информации) <i>О. А. Устинов, С. А. Якунин</i>	303
Структура спектра РФЭС валентных электронов и природа химической связи в SmO_2 <i>А. Е. Путьков, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров</i>	309
Смешанно-катионный молибдатный комплекс нептуния(V), $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <i>М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова, А. М. Федосеев</i>	321
Строение тетрахлоуранилатов триметилбензиламмония и триэтилбензиламмония <i>Л. Б. Серезкина, М. С. Григорьев, Е. Ф. Рогалева, В. Н. Серезкин</i>	327
Синтез и строение комплекса сукцината уранила с изоникотиновой кислотой и нового полиморфа моногидрата сукцината уранила <i>В. Н. Серезкин, М. С. Григорьев, Е. Ф. Рогалева, Л. Б. Серезкина</i>	337
Электрохимическое окисление оксалат-ионов в водных растворах <i>П. Г. Зеленин, В. В. Милютин, В. М. Бахир, Д. В. Адамович</i>	349
Кинетический подход к расчету формы пика в термохроматографии ультрамикрочколичеств веществ <i>Б. Л. Жуйков</i>	356
Экстракция U(VI), Th(IV) и PЗЭ(III) из азотнокислых растворов бис[(дифенилфосфорил)ацетамидо]алканами <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, А. Н. Яркевич</i>	364
Разработка и проверка схемы фракционирования ВАО с использованием экстрагента TODGA в «легком» разбавителе <i>М. В. Мамчич, Н. Д. Голецкий, Л. И. Ткаченко, А. Н. Визный, А. А. Наумова, Е. В. Белова, Е. А. Пузиков, Б. Я. Зильберман</i>	372
Разделение PЗЭ(III) и Am(III) экстракцией соединениями циркония и дибутилфосфорной кислоты из растворов азотной и соляной кислот <i>Д. Н. Шишкин, Н. К. Петрова</i>	381
Сорбционная очистка урана и редкоземельных элементов от радиоактивных примесей при переработке фосфорсодержащего сырья <i>Д. А. Елатонцев, А. П. Мухачев, Ю. Ф. Коровин, Н. Д. Волошин</i>	388
Получение меченной тритием гиалуроновой кислоты методом термической активации трития <i>А. В. Синолиц, М. Г. Чернышева, Г. А. Бадун</i>	395

ТЕХНЕЦИЙ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ТЕХНОЛОГИИ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ)

© 2021 г. О. А. Устинов, С. А. Якунин*

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, 5а;
e-mail: sergeyjakunin@yahoo.com

Получена 04.03.2020, после доработки 27.11.2020, принята к публикации 02.12.2020

Применительно к технологии остекловывания радиоактивных отходов выполнен обзор литературных источников по поведению технеция и выделению его в газовую фазу. В различных видах отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) содержание технеция варьируется от 16 до 1350 г на 1 т ОЯТ. В растворах азотной кислоты технеций существует преимущественно в виде пертехнетат-анионов TcO_4^- и при нагревании выделяется в газовую фазу в виде Tc_2O_7 и $HTcO_4$. Летучесть технеция при остекловывании варьирует от долей процента до 70%. Описаны два направления технологических решений улавливания технеция из газовой фазы: низкотемпературные с применением жидкостных аппаратов и высокотемпературные с улавливанием на цеолитовых и алюмосиликатных фильтрах.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, переработка, радиоактивные отходы, кальцинация, остекловывание, технеций, летучесть.

DOI: 10.31857/S0033831121040018

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы, содержащие основную массу продуктов деления. Их поведение при остекловывании рассмотрено в ряде работ [1–4]. Нами с соавторами выполнены обзоры по поведению оксидов азота и рутения при выделении их в газовую фазу [5–11]. В настоящей статье представлен обзор информации о поведении технеция в процессах остекловывания (этапы кальцинации и плавления стекла), об условиях его перехода в газовую фазу и о способах улавливания из газового потока.

Содержание технеция в облученном топливе. Технеций в ОЯТ содержится в виде нескольких изотопов, из которых наиболее значимым является ^{99}Tc (период полураспада 2.12×10^5 лет) [12]. Содержание технеция в топливе реакторов разного типа приведено ниже.

В твэлах реакторов ВВЭР содержание ^{99}Tc , по данным работы [12], составляет 1000 г/т урана

(выгорание более 25 ГВт·сут/т), по данным работы [13] – 835 г/т урана (выгорание 33 ГВт·сут/т).

Для оценки накопления технеция в продуктах деления ^{235}U в зависимости от мощности реактора используют приближенную формулу [12]

$$N_{Tc} = 28Pt, \quad (1)$$

где N_{Tc} – масса образовавшегося технеция, мг; P – мощность реактора, кВт; t – время работы реактора, сут.

По данным, приведенным в работе [14], после 5-летней выдержки топлива ВВЭР с выгоранием 0.5, 40 и 70 ГВт·сут/т содержание технеция в топливе составляет 16, 1090 и 1350 г/т соответственно.

При облучении нитридного топлива ($U_{0.8}Pu_{0.2}$) $N_{0.995}$ до выгорания тяжелых атомов 4.5, 9 и 13.6% массовая доля Tc в продуктах деления (по расчетам) составит 0.0902; 0.1748 и 0.2533% соответственно [15].

Таблица 1. Массовая доля технеция в уран-плутониевом нитриде $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения, % [15]

Температура, К	Выгорание, ГВт·сут/т						
	20	40	60	80	100	120	140
900	0.046	0.091	0.13	0.18	0.22	0.26	0.3
1200	0.046	0.091	0.13	0.18	0.22	0.26	0.3
1400	0.046	0.091	0.13	0.18	0.22	0.26	0.3

В работе [16] приведены полученные расчетным путем массовые доли Tc в уран-плутониевом нитриде $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения (см. табл. 1). Из табл. 1 следует, что выход технеция не зависит от температуры реактора и растет с ростом выгорания.

Технеций в азотнокислых растворах. Существовая в девяти степенях окисления (от -1 до $+7$), в окислительных условиях и в диапазоне pH 1–14 технеций существует преимущественно в степени окисления $+7$ в виде пертехнетат-аниона TcO_4^- . В азотной кислоте пертехнетат-анион остается преимущественной формой вплоть до концентрации кислоты 15.6 М [17]. Технециевая кислота ($HTcO_4$) стабильна в водных и кислотных растворах.

Концентрация технеция в жидких радиоактивных отходах (РАО), направляемых на остекловывание, составляет, по данным работы [18], 8.3–10.4 моль/м³.

Поведение технеция при нагревании и испарении растворов. В различных источниках приводятся разные сведения о переходе технеция в газовую фазу в технологических процессах остекловывания.

Газообразные соединения технеция, испаряющиеся из растворов $HTcO_4$, были идентифицированы как смесь Tc_2O_7 и $HTcO_4$. Доминирующим является Tc_2O_7 , а $HTcO_4$ при испарении частично дегидратируется с образованием того же Tc_2O_7 [19]. Давление насыщенного пара технециевой кислоты ($HTcO_4$) 0.23 кПа при 25°C и 0.313 кПа при 75°C [4]. Летучесть Tc_2O_7 и $HTcO_4$ широко используется для концентрирования и изоляции долгоживущего ⁹⁹Tc при испарении из кислотных растворов [20]. Летучий оксид Tc_2O_7 характеризуется температурой плавления 119.5°C и температурой кипения 311°C [21].

Испаренный Tc может присутствовать в потоке отходящего газа как в виде частиц, так и в виде газообразных веществ в зависимости от температуры и окислительно-восстановительных условий, и испарение может достигать 70% [3].

В работе [20] приводится информация о высокой летучести ⁹⁹Tc во время кальцинирования кислотного раствора при 350°C.

Низкая летучесть ⁹⁹Tc при производстве стекла была отмечена в работе [22], причем во время кальцинирования при 500°C потери технеция в отходящий газ составляли 0.005%, а во время остекловывания (6 ч при 1050°C) – 2.9%.

В работе [1] сообщается, что при кальцинировании испаряется менее 1% ⁹⁹Tc и из щелочных, и из кислых нитратных растворов.

В работе [23] приведена информация, что в течение 2.5 года переработки в стекло оборонных отходов на площадке Саванна Ривер (США) было потеряно менее 10% технеция. В испытаниях, проводимых там же в небольшом плавителе без холодного слоя на поверхности стекла, терялось ~30% технеция. Намного меньше технеция терялось при наличии холодного слоя. В [3] сказано, что холодный слой, полностью покрывающий поверхность расплава в плавителе, может значительно снизить испарение технеция.

Рецикл поглотительных растворов в колоннах улавливания также значительно снижал выход технеция в газовые выбросы. Потеря технеция, выходящего через верх испарителя в схеме рецикла, была менее 0.03% во время нормальной работы [24].

В работе [2] сообщается, что летучесть технеция изменяется от 0.2 до 1.4% при кальцинировании азотнокислых и муравьинокислых растворов в температурном интервале 250–600°C. По мнению авторов, низкие значения летучести обусловлены

высокой термической стабильностью пертехнетатов и технетатов различных металлов, в том числе щелочноземельных.

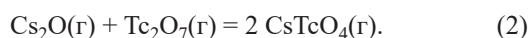
Иммобилизация ^{99}Tc путем легирования минеральными фазами, содержащими оксид железа, также позволила снизить летучесть технеция при остекловывании ядерных отходов [25]. По мере восстановления Tc(IV) замещает Fe(III) в кристаллической структуре с последующим соосаждением железоксидных минералов.

При остекловывании имитаторов низкоактивных отходов (НАО) использовались различные химические формы технеция [26]. В случае применения $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и различных минералов, содержащих Tc(IV) , происходило увеличение удержания Tc в стекле по сравнению с опытами, в которых использовали пертехнетат с Tc(VII) .

При присутствии щелочных металлов летучесть технеция зависит от степени разложения соответствующих солей и летучести щелочных оксидов. Например, CsTcO_4 легко разлагается с образованием Cs_2O и Tc_2O_7 , что облегчает испарение технеция в противоположность другим щелочным солям технеция, которые не разлагаются при высоких температурах [3]. Похожие результаты по совместной летучести цезия и технеция были опубликованы в Великобритании в 1987 г., из них следует, что летучесть Cs также увеличивается вместе с летучестью технеция вследствие реакции разложения [3]. В работе [27] найдено, что испарение технеция в присутствии цезия может достигать 30%.

Гибсон [28] обнаружил, что CsTcO_4 , CsOH и TcO_3OH были основными летучими веществами во время нагревания смесей CsOH/TcO_2 до температуры выше $\sim 600^\circ\text{C}$.

Согласно работе [29], летучий пертехнетат цезия образуется по реакции (2):



В соответствии с работой [27], CsTcO_4 не испаряется из кипящего раствора при 600°C , а выделяется в газовую фазу только во время высокотемпературной обработки (1050°C).

При остекловывании технеция в имитаторе боросиликатного стекла летучие формы технеция были охарактеризованы методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Результаты указывали на

переход технеция в газовую фазу в виде $\text{TcO}_3(\text{OH})$ и конденсацию в присутствии воды в твердое соединение состава $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ [30].

Улавливание летучих соединений технеция. В связи с кислотным характером оксида семивалентного технеция большинство способов улавливания летучих соединений технеция из газовой фазы базируется на взаимодействии с основными оксидами или их производными, содержащими элементы I, II, III, IV, VI, VII, VIII групп [31–37], либо с водными щелочными растворами при комнатной температуре [36, 38], либо при повышенных температурах ($500\text{--}1450^\circ\text{C}$) [31, 39] с оксидами, в некоторых случаях включенными в инертную матрицу [40]. Носителями оксидов иногда являются природные минералы: галлуазиты ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), филлосиликаты (силикаты со слоистой структурой), в частности палыгорскиты ($\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$), сепиолиты (типичная формула $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [41].

В меньшей мере, но достаточно часто применяются сорбционные процессы улавливания: на Н-мордените при 400°C [42], на активированном угле или его водной взвеси при комнатной температуре [43], на сорбенте с одновременной десорбцией в режиме электрокинетического накопления улавливаемого соединения [44], на нанопористом флюорите, содержащем включенный Al [45], на оксиде графена [46].

Реже используются восстановительные процессы с применением органических соединений в интервале температур $100\text{--}1000^\circ\text{C}$ [47, 48].

К восстановительным процессам следует отнести пропускание технецийсодержащих газов через расплав металла (железа) [49] или допированную никелем железную шпинель [50].

Технологические и аппаратные решения процессов улавливания технеция. В научно-технических источниках приведены несколько вариантов улавливания летучих соединений технеция.

Из информации Ок-Риджской национальной лаборатории (США) следует, что система газоочистки распылительного кальцинатора включала конденсатор, две скрубберные колонны с рециклом раствора, барботер-конденсатор, силикагелевую колонну [2].

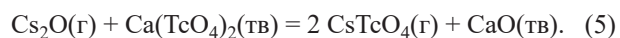
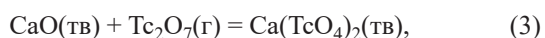
Система газоочистки применительно к плавителю имитаторов НАО, по информации лаборатории

стеклообразного состояния Католического университета Америки (США), включала погружной насадочный скруббер, мокрый электростатический осадитель и вакуумный испаритель [51]. В результате экспериментов установлено, что из испарителя выделяется 0.03% перерабатываемого в плавителе технеция, на выхлопе из мокрого электростатического осадителя выделяется 0.01–0.5% в случае нормальной его работы, а в случае нарушений в работе – до 10%.

На установке переработки и иммобилизации отходов в Хэнфорде (США) в погружном насадочном скруббере улавливалось до 52%, в мокром электростатическом осадителе – до 99.8% Тс [24]. Следует отметить, что доля отложений технеция внутри коммуникаций при переработке разных партий имитаторов отходов колебалась от ~1 до ~5% [51].

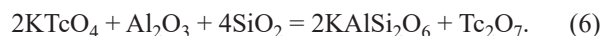
При разработке стратегии обращения с отходами в Хэнфорде основное внимание было уделено предварительному введению в жидкие отходы прочной минералоподобной матрицы для полного предотвращения выделения технеция в газовую фазу с заключением его в упомянутую матрицу, которую предложено рассматривать как самостоятельный отход или переводить ее в низкотемпературную форму отходов (цементирование). В качестве матрицы просматривались перовскит, пироклор, шпинель, содалит [26, 52, 53].

Другим направлением было исследование высокотемпературных процессов улавливания технеция [29]. Высокотемпературная колонна содержала 4 нагреваемые зоны: 1-я – 500°C, 2-я и 3-я – до 1000°C, 4-я – до 1400°C. В зонах размещались гранулы целолита, алюмосиликатные диски и фильтры из летучей золы, в которые вносили СаО. Отношение кремния к алюминию летучей золы составляло примерно 2 : 1, что соответствовало стабильной фазе алюмосиликата цезия – поллуцита (CsAlSi₂O₆). Технеций улавливался совместно с цезием в зонах 2 и 3. При этом протекали реакции (2) и (3)–(5):



За счет конденсации пертехнетата цезия технеций осаждался в трубопроводах.

Из-за отсутствия термодинамических данных по пертехнетату цезия оценку взаимодействия последнего с летучей золой проводили в предположении аналогичной реакции [29]:



Для этой реакции существует пороговая температура ~990°C; при температуре меньше 990°C реакция идет влево, а при температуре больше 990°C – вправо. Вероятно, пертехнетат цезия реагирует с компонентами летучей золы аналогично, вследствие чего определение оптимального температурного режима имеет решающее значение для удержания технеция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено обобщение литературных сведений о поведении технеция в процессе остекловывания жидких радиоактивных отходов. Содержание основного радиоактивного изотопа технеция ⁹⁹Tc в различных видах отработавшего ядерного топлива в зависимости от степени выгорания колеблется от 16 до 1350 г на т топлива. Технеций в растворах азотной кислоты существует преимущественно в виде пертехнетат-аниона TcO₄⁻, и концентрация его в жидких РАО, направляемых на остекловывание, колеблется от 8.3 до 10.4 моль/м³.

Установлено, что при нагревании азотнокислых растворов технеция в газовую фазу выделяется смесь Tc₂O₇ и HTcO₄, причем последняя дегидратируется также до Tc₂O₇.

В определенных благоприятных условиях в процессе остекловывания в газовую фазу переходит до 70% технеция. Улетучивание снижается при наличии на поверхности расплава холодного слоя. Наличие в испаряемом растворе щелочноземельных или некоторых щелочных металлов существенно снижает летучесть технеция. Исключением среди щелочных металлов является цезий, который образует с технецием неустойчивый пертехнетат цезия, что способствует переходу в газовую фазу обоих компонентов, но при температуре до 1050°C.

Рассмотрены способы улавливания технеция из газовой фазы. Улавливание осуществляют основными оксидами как в водных растворах, так и при повышенных температурах (500–1450°C), причем

оксиды могут быть включены в инертную матрицу. В меньшей степени используют сорбцию на Н-мордените, активированном угле, нанопористом флюорите, оксиде графена. Изредка применяют восстановительные процессы с использованием органических соединений или расплавленных металлов.

Описаны два направления технологических решений улавливания технеция из газовой фазы:

– низкотемпературные жидкостные с применением конденсатора, скрубберов с рециклом растворов, барботера-конденсатора, либо погружного насадочного скруббера, мокрого электростатического осадителя, вакуумного испарителя;

– высокотемпературные с улавливанием в зоне температур 500–1000°C на цеолитовых и алюмосиликатных фильтрах.

Жидкостные способы находятся на стадиях промышленного применения, промышленных испытаний или промышленного проектирования, высокотемпературные – на стадии исследовательских разработок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rimshaw S.J., Case F.N.* // Proc. 16th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conf. Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Laboratory, 1981. P. 838–866.
2. *Rimshaw S.J., Case F.N., Tompkins J.A.* Volatility of Ruthenium-106, Technetium-99, and Iodine-129, and the Evolution of Nitrogen Oxide Compounds during the Calcination of High-Level, Radioactive Nitric Acid Waste: Oak Ridge Natl. Lab. Rep. ORNL-5562. 1980. 49 p.
3. CD-ROM: Capture, Retention and Conditioning of Gaseous Radioactive Waste. Annex to «Treatment of Radioactive Gaseous Waste». Vienna: IAEA, 2014. 494 p.
4. *Jubin R.T., Strachan D.M., Ilas G., Spencer B.B., Soelberg N.R.* Radioactive Semivolatiles in Nuclear Fuel Reprocessing: INL/EXT-14-33122. Idaho Falls, Idaho: Idaho National Laboratory, 2014. 43 p.
5. *Устинов О.А., Якунин С.А.* // Атом. энергия. 2016. Т. 120, вып. 2. С. 112–115.
6. *Устинов О.А., Якунин С.А.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 97–100.
7. *Устинов О.А., Якунин С.А., Шадрин А.Ю.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2017. Вып. 2 (89). С. 48–59.
8. *Устинов О.А., Якунин С.А.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2019. Вып. 1 (97). С. 35–48.
9. *Устинов О.А., Якунин С.А., Смелова Т.В.* // Атом. энергия. 2019. Т. 127, № 2. С. 92–95.
10. *Воскресенская Ю.А., Устинов О.А., Якунин С.А.* // Атом. энергия. 2013. Т. 115, вып. 3. С. 155–158.
11. *Устинов О.А., Якунин С.А., Воскресенская Ю.А.* // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 3. С. 213–219.
12. *Спицын В.И., Кузина А.Ф.* Технеций. М.: Наука, 1981. 147 с.
13. *Шведов В.П., Седов В.М., Рыбальченко И.Л., Власов И.Н.* Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979. 336 с.
14. *Зильберман Б.Я., Пузиков Е.А., Рябков Д.В., Макарычев-Михайлов М.Н., Шадрин А.Ю., Федоров Ю.С., Симоненко В.А.* // Атом. энергия. 2009. Т. 107, вып. 5. С. 273–284.
15. *Бондаренко Г.Г., Андросов А.В., Булатов Г.С., Гедголд К.Н., Любимов Д.Ю., Якункин М.М.* // Металлы. 2016. № 5. С. 117–122.
16. *Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедголд К.Н.* // Атом. энергия. 2015. Т. 118, вып. 1. С. 24–29.
17. *Poineau F., Burton-Pye B.P., Maruk A., Kirakosyan G., Denden I., Rego D.B., Johnstone E.V., Sattelberger A.P., Fattahi M., Francesconi L.C., German K.E., Czerwinski K.R.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. Vol. 398. P. 147–150.
18. *Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушиников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г.* Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
19. *Hoshikawa T., Sasahira A., Fukasawa T., Kawamura F., Sugimoto Y.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1996. Vol. 33, N 9. P. 728–730.
20. *Smith W.T., Cobble J.W., Boyd G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 23. P. 5773–5776.
21. *Ефимов А.И., Белорикова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений: Справ. Л.: Химия, 1983. С. 200, 201.
22. *Mendel J.E., Ross W.A., Roberts F.P., Katayama Y.B., Westsik J.H. Jr., Turcotte R.P., Wald J.W., Bradley D.J.*

- Annual Report on the Characteristics of High-Level Waste Glasses: BNWL-2252. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1977. P. 83.
23. *Bibler N.E., Fellingner T.L., Marra S.L., Drisscoll O., Ray J.W., Boyce W.T.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 608. P. 697–702.
 24. *Pegg I.L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305, N 1. P. 287–292.
 25. *Um W., Luksic S.A., Wang G., Saslow S., Kim D.S., Schweiger M.J., Soderquist C.Z., Bowden M.E., Lukens W.W., Kruger A.A.* J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 495. P. 455–462.
 26. *Luksic S.A., Kim D.-S., Um W., Wang G., Schweiger M.J., Soderquist C.Z., Lukens W., Kruger A.A.* // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 503. P. 235–244.
 27. *Cains P.W., Yewer K.C., Waring S.* // Radiochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 99–104.
 28. *Gibson J.K.* // Radiochim. Acta. 1993. Vol. 62, N 3. P. 127–132.
 29. *Westphal B.R., Park J.J., Shin J.M., Park G.I., Bateman K.J., Wahlquist D.L.* Selective Trapping of Volatile Fission Products with an Off-Gas Treatment System: INL/CON-07-12979 Preprint. Idaho National Laboratory, 2008. 15 p.
 30. *Childs B.C.* Volatile Technetium Oxides: Implications for Nuclear Waste Vitrification: A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor of Philosophy-Radiochemistry. Las Vegas: Univ. of Nevada, 2017. 153 p.
 31. *Longo J.M., Maas E.T.* Patent US 4092265. 1978.
 32. *Shin J.M., Park J.J., Yang M.S., Kim J.H., Lee H.H., Shin S.W.* Patent KR 100655586. 2006.
 33. *Ikoma T., Suetsugu Y., Moriyoshi Y., Watanabe Y.* Patent JP 4556007. 2010.
 34. *Mann N.R., Troy J.T.* Patent US 8664150. 2014.
 35. *Johnson R.R., Abeysekera B., Matei L., McRae G.* Patent Appl. US 2017/0229202. 2017.
 36. *Simmons D.W.* An Introduction to Technetium in the Gaseous Diffusion Cascades: K/TSO-39. Oak Ridge, Tennessee: Lockheed Martin Energy Systems, 1996. 37 p.
 37. *Loewen E.P.* Patent Appl. US 2015/0049852/ 2015.
 38. *Akai Y., Oosaki M., Yamada K., Takada T.* Patent JP 4334298/ 2009.
 39. *Shin J.M., Park J.J., Park G.I., Jung I.H., Lee H.H., Kim G.H., Yang M.S.* Trapping Technology for Gaseous Fission Products from Voloxidation Process: KAERI/TR-3047/2005. Korea Atomic Energy Research Inst., 2005. 48 p.
 40. *In H.J., Shin J.M., Park J.J., Park G.I., Lee H.H.* Design Report: An Off Gas Trapping System for a Voloxidizer in INL of US: KAERI/TR-3245/2006. Korea Atomic Energy Research Inst., 2006. 56 p.
 41. *Гамбэн А., Лоде А.* Патент RU 2352383. 2005 // Бюл. 2009. № 11.
 42. *Pence D.T., Chou C.C.* Patent US 4447353. 1984.
 43. *Ito K., Akiba K.* Patent JP 2557396. 1996.
 44. *Galbraith S.D.* Patent US 7713421. 2010.
 45. *Wang Y., Miller A., Bryan C.R., Kruicar J.N.* Patent US 9000250. 2015.
 46. *Tour J.M., Slesarev A., Kosynkin D.V., Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N.* Patent Appl. US 2014/00810671. 2014.
 47. *Chandran R., Mansour M.N.* Patent US 6958136. 2005.
 48. *Strohmer F., Klipfel M., Bahl S.* Patent DE 102018102510. 2019.
 49. *Obata M.* Patent JP 3119473. 2000.
 50. *Wang G., Um W., Kim D.-S., Kruger A.A.* // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 364. P. 69–77.
 51. *Matlack K.S., Abramowitz H., Brandys M., Muller I.S., Callow R.A., D'Angelo N., Cecil R., Joseph I., Pegg I.L.* Technetium Retention in WTP LAW Glass with Recycle Flow-Sheet: DMIO Melter Testing: Final Report VSL-12R2640-1. Washington, DC: Vitreous State Laboratory, The Catholic Univ. of America, 2012. 735 p.
 52. *Kim D., Kruger A.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 41–50.
 53. *Luksic S.A., Riley B.J., Parker K.E., Hrma P.* // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 479. P. 331–337.

СТРУКТУРА СПЕКТРА РФЭС ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В SmO_2

© 2021 г. А. Е. Путков^а, Ю. А. Тетерин^{а, б, *}, М. В. Рыжков^б, К. И. Маслаков^а,
А. Ю. Тетерин^б, К. Е. Иванов^б, С. Н. Калмыков^а, В. Г. Петров^а

^а Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

^б Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

^б Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
*e-mail: Teterin_YA@nrcki.ru

Получена 06.03.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

В приближении релятивистского метода дискретного варьирования рассчитан рентгеновский фотоэлектронный спектр валентных электронов диоксида SmO_2 и найдено удовлетворительное согласие со структурой экспериментального спектра. Показано, что структура спектра обусловлена электронами внешних (от 0 до ~15 эВ) и внутренних (от ~15 до ~35 эВ) валентных молекулярных орбиталей, что ведет к увеличению ковалентного характера химической связи в SmO_2 . Определен эффективный заряд кюрия в SmO_2 и оценен вклад различных электронов в химическую связь. Построена полуэмпирическая схема молекулярных орбиталей для SmO_2 .

Ключевые слова: диоксид кюрия, электронная структура, полностью релятивистский кластерный расчет, структура спектра РФЭС валентных электронов

DOI: 10.31857/S003383112104002X

Кюрий образуется в энергетических атомных реакторах за счет нейтронного захвата на нуклидах плутония и америция. В результате образования кюрия возникают проблемы, связанные с его выделением из отработавшего ядерного топлива, в котором присутствуют лантаниды и америций, чрезвычайно схожие по своим химическим свойствам. Изотоп ^{248}Sm используется в качестве исходного нуклида при получении сверхтяжелых элементов на ускорителях, изотопы ^{242}Sm и ^{244}Sm в виде оксидов могут использоваться как радиоизотопные источники энергии или в измерительных приборах в космонавтике [1–3].

Данные о физико-химических свойствах кюрия и его оксидов приведены в работах [1, 4–10]. Получены $N_{4,5}$ и $O_{4,5}$ спектры характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) для Sm, характеризующие переходы ($\text{Sm } 4d$ и $5d \rightarrow 5f$) и отражающие

плотность незанятых состояний $\text{Sm}5f$ -электронов в металле [11, 12]. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) SmO_2 в диапазоне энергий связи электронов от 0 до ~900 эВ получены в работе [13]. В этой работе приведена структура спектров валентных и некоторых остовных электронов, а также энергии их связей. Все обсуждения структуры спектров проведены в атомном и ионном приближениях, пренебрегая влиянием химической связи с кислородом на сложную структуру спектров. Так, рассчитана структура спектра $\text{Sm}5f$ -электронов, связанная с мультиплетным расщеплением, в предположении, что $\text{Sm}5f$ -электроны сильно локализованы. При теоретическом изучении плотности электронных состояний кюрия и его соединений основное внимание уделялось электронам внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) в диапазоне энергий связи электронов

от 0 до ~15 эВ [14–19]. Расчеты состояний валентных электронов для SmO_2 были ранее выполнены в нерелятивистском приближении [20]. К сожалению, эти результаты не позволяют расшифровать структуру спектра РФЭС валентных электронов SmO_2 в диапазоне энергий связи от 0 до ~35 эВ, включающего внутренние (от ~15 до ~35 эВ) валентные молекулярные орбитали (ВМО).

В валентной области спектра РФЭС кроме структуры, обусловленной электронами МО, может возникать структура, связанная с мультиплетным расщеплением, многоэлектронным возбуждением и другими эффектами. Такая структура может быть установлена с учетом данных о структуре спектров электронов остовных уровней. На основании данных рентгеновских фотоэлектронных, эмиссионных, конверсионных спектров и результатов релятивистских расчетов для ThO_2 [21], UO_2 [22], NpO_2 [23], PuO_2 [24] и AmO_2 [25] установлено, что структура спектров низкоэнергетических электронов этих оксидов связана в основном с образованием внешних и внутренних валентных МО.

В настоящей работе на количественном уровне проанализирована структура спектра РФЭС валентных электронов от 0 до ~35 эВ SmO_2 , полученного ранее [13], с целью изучения природы химической связи в этом диоксиде. При этом учитывались экспериментальные разности энергий связи остовных и валентных электронов, структура спектров остовных электронов и результаты расчета электронной структуры кластера SmO_8 группы симметрии D_{4h} , выполненного в настоящей работе в приближении самосогласованного поля полностью релятивистского кластерного метода дискретного варьирования (РДВ). Результаты расчета представлены в терминах приближения МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) и необходимы для выяснения общих закономерностей формирования электронного строения и характера химической связи в диоксидах всего ряда актинидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры РФЭС SmO_2 были получены в работе [13] на спектрометре Hewlett–Packard 5950A с монохроматизированным рентгеновским излучением

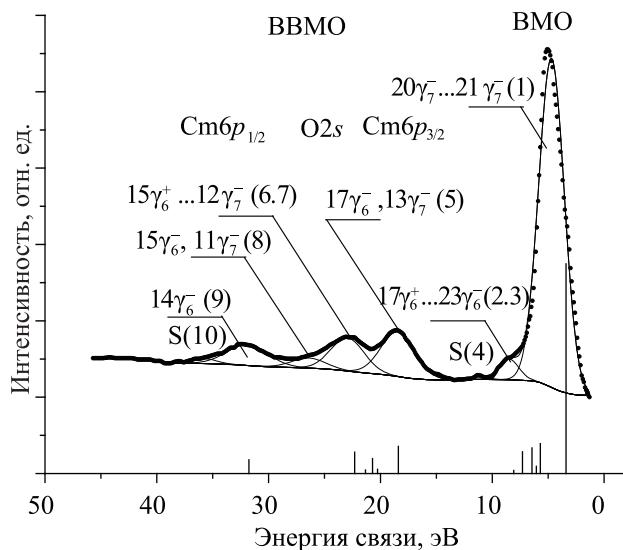


Рис. 1. Спектр РФЭС валентных электронов SmO_2 с разделением на отдельные компоненты, вертикальными линиями отмечен рассчитанный спектр (РДВ). Обозначения МО те же, что в табл. 2.

$\text{AlK}\alpha$ (1486.6 эВ) в вакууме 5×10^{-7} Па при комнатной температуре с использованием низкоэнергетической электронной пушки для компенсации зарядки образцов. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии $\text{Au}4f_{7/2}$ -электронов, равно 0.55 эВ. Образец SmO_2 готовили в виде тонкой (~3 нм) пленки площадью 3 мм × 7 мм на платиновой подложке с использованием сепаратора и окисления в атмосфере кислорода в течение 18 ч при 360°C. Образец наиболее доступного долгоживущего изотопа кюрия ^{248}Sm ($T_{1/2} = 3.7 \times 10^5$ лет, α) на Pt нагревали до 900°C и охлаждали до комнатной температуры в 1 атм O_2 . Такой изотоп выбран для того, чтобы радиационные повреждения образца SmO_2 были минимальными. Погрешность при измерении относительных интенсивностей – ±10%. Энергии связи, измеренные с погрешностью около ±0.2 эВ, равны: 18.4 ($6p_{3/2}$), 32.1 ($6p_{1/2}$), 113.2 ($5d_{5/2}$), 231.7 ($5p_{3/2}$), 472.7 ($4f_{7/2}$), 487.4 ($4f_{5/2}$), 865.2 ($4d_{5/2}$), 918.7 ($4d_{3/2}$), 22.7 ($\text{O}2s$), 530.1 ($\text{O}1s$) и 284.0 эВ ($\text{C}1s$). Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, для спектра РФЭС вычитали по методу Ширли [25] (рис. 1).

Метод расчета. Кластер SmO_8^{12-} точечной группы симметрии D_{4h} , отражающий ближайшее окружение кюрия в SmO_2 , представляет собой объемно-центрированный куб, в центре которого

находится кюрией, а в вершинах – восемь атомов кислорода с длиной связи Sm-O , равной 0.2326 нм [6] (0.232 нм [5]). Расчеты такого кластера впервые проведены в настоящей работе в приближении самосогласованного поля релятивистского метода дискретного варьирования (ССП РДВМ) [26, 27], основанного на решении уравнения Дирака-Слэтера для 4-компонентных спиноров, с обменно-корреляционным потенциалом [28]. Расширенный базис численных атомных орбиталей, полученных при решении уравнения Дирака-Слэтера для изолированных атомов, включает помимо заполненных также вакантные $\text{Sm}7p_{1/2}, 7p_{3/2}$ -состояния. Кроме того, с помощью техники проекционных операторов [26] из обычных АО конструировались их линейные комбинации, преобразующиеся по неприводимым представлениям двойной группы D_{4h} . Для получения релятивистских базисов применяли оригинальную программу симметризации, использующую матрицы неприводимых представлений большинства двойных групп, полученных в работе [28, 29], и матрицы преобразований, приведенные в работе [30]. Численное диофантово интегрирование при вычислении матричных элементов секулярного уравнения проводили по набору из 22000 точек, распределенных в пространстве кластера, что обеспечивало сходимость энергий молекулярных орбиталей в пределах 0.1 эВ. Отсутствие muffin-tin (MT)-аппроксимации потенциала в методе РДВ является его преимуществом, поскольку нет ограничений на симметрию исследуемого соединения. Любые типы кластеров (в том числе не имеющие симметрии вообще) могут быть рассчитаны с одинаковой точностью. Также результаты расчета, полученные в приближении МО ЛКАО, позволяют анализировать роль атомных состояний в электронной структуре, химическую связь, спектральные и другие свойства твердофазных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сложная структура в спектрах РФЭС валентных электронов SmO_2 возникает в основном из-за образования ВМО и ВВМО (рис. 1). Параметры этой структуры отражают степень окисления кюрия, строение его ближайшего окружения и характер химической связи, как это показано для соединений легких актиноидов [10].

Электронное строение кластера в SmO_2 . Кластер SmO_8 (D_{4h}) отражает ближайшее окружение кюрия в SmO_2 . Конфигурация валентных электронов кюрия $\text{Sm}6s^26p^65f^76d^17s^27p^0, {}^9D_2^0$, а атомные оболочки (АО) могут участвовать в образовании МО в оксидах [10,31]. Результаты релятивистского расчета электронного строения в основном состоянии кластера SmO_8 (D_{4h}) приведены в табл. 1.

В результате образования химической связи в SmO_2 возникают ВМО и ВВМО. Они включают в свой состав кроме $\text{Sm}6p, 5f, 6d, 7s$ и $\text{O}2s, 2p$ АО также и частично заполненные $\text{Sm}7p$ -состояния, которые отсутствуют в атоме кюрия. В отличие от результатов нерелятивистского расчета методом Х α -НДВ для кластера SmO_8 [20], на основании которых показано значительное участие $\text{Sm}6s$ АО в образовании МО, из данных релятивистского расчета следует, что $\text{Sm}6s$ АО практически не участвует в образовании МО (табл. 1, 2), $\text{Sm}7s$ и $\text{Sm}7p$ АО принимают слабое участие в образовании МО.

Из результатов расчета следует, что 5.06 $\text{Sm}5f$ -электронов $21\gamma_7^+, 24\gamma_6^-$ и $20\gamma_7^-$ ВМО локализованы вблизи уровня Ферми, а 1.78 $\text{Sm}5f$ -электронов делокализованы в основном в пределах зоны ВМО. $\text{Sm}5f$ -электроны в существенной степени участвуют в формировании ковалентной химической связи. Их вклады в ВМО $\text{O}2p$ -полосы для кластера SmO_8 могут достигать, например, для $17\gamma_7^-$, 24%. Ковалентное химическое связывание $\text{Sm}6d$ -состояний с состояниями $\text{O}2p$ -полосы, например, для $14\gamma_7^+$, несколько слабее и равно 14%. Уровни $\text{Sm}5f$ -электронов, например, $20\gamma_7^-$ ВМО, содержит 17% примесей $\text{O}2p$ -состояний, а уровни $\text{Sm}6d$ -электронов, например, $17\gamma_6^+$ ВМО, содержит 86% таких состояний. Гибридизация различных орбиталей атома кюрия оказывается достаточно сложной. Такая гибридизация для $\text{Sm}5f$ - и $\text{Sm}6p$ -состояний наблюдается, например, для $18\gamma_7^-$ и $22\gamma_6^-$ ВМО.

В диоксиде кюрия эффекты ковалентного смешивания в основном повторяют закономерности, характерные для AnO_2 более легких актиноидов [22–25]. При этом ковалентные вклады $\text{Sm}5f$ -состояний в МО $\text{O}2s$ -полосы остаются незначительными, а в МО $\text{O}2p$ -полосы существенно выше за счет несколько большей делокализации $\text{Sm}5f$ -орбиталей. Валентные примеси $\text{An}6d$ -состояний в орбиталях $\text{O}2p$ -полосы слабо изменяются для AnO_8 с увеличением Z от ThO_2 до SmO_2 .

Таблица 1. Состав (доли) и энергии E_0^a (эВ) МО кластера SmO_8 (D_{4h}) для $R_{\text{Sm-O}} = 0.2323$ нм и сечения фотоэффекта σ_i^b

МО		Состав МО												
		Sm										O		
		$-E_0, \text{эВ}$	6s	6p _{1/2}	6p _{3/2}	6d _{3/2}	6d _{5/2}	7s	5f _{5/2}	5f _{7/2}	7p _{1/2}	7p _{3/2}	2s	2p _{1/2}
		σ_i 1.24	0.93	1.44	0.64	0.57	0.12	5.50	5.14	0.06	0.08	0.96	0.07	0.07
ВМО	22 γ_7^+	-10.05				0.84						0.05	0.09	0.02
	21 γ_7^+	-9.67			0.43	0.40						0.05	0.03	0.09
	25 γ_6^+	-9.67			0.43	0.40						0.05	0.01	0.11
	24 γ_6^+	-7.60					0.87					0.06	0.02	0.05
	28 γ_6^-	-6.84							0.01	0.90		0.04	0.03	0.02
	23 γ_6^+	-6.05				0.41	0.45						0.04	0.10
	20 γ_7^+	-6.04				0.41	0.45						0.04	0.10
	27 γ_6^-	-5.16										0.91	0.03	0.05
	24 γ_7^-	-5.10										0.92	0.03	0.05
	23 γ_7^-	-1.72						0.06	0.76			0.01	0.08	0.09
	26 γ_6^-	-1.15							0.91				0.08	0.01
	25 γ_6^-	-1.11						0.01	0.91				0.01	0.07
	22 γ_7^-	-1.11							0.92				0.02	0.06
	21 $\gamma_7^-^b$	0.00						0.75	0.12				0.01	0.12
	24 γ_6^-	0.14		0.01				0.82	0.01				0.01	0.15
	20 γ_7^-	0.14						0.82	0.01				0.01	0.16
	23 γ_6^-	1.89											0.32	0.68
	19 γ_7^-	1.89											0.32	0.68
	22 γ_6^+	2.11											0.16	0.84
	19 γ_7^+	2.11											0.15	0.85
	21 γ_6^+	2.13											0.65	0.35
	22 γ_6^-	2.34			0.04			0.12	0.03				0.15	0.66
	18 γ_7^-	2.34			0.04			0.13	0.02				0.27	0.54
	18 γ_7^+	2.42					0.02						0.05	0.93
	17 γ_7^+	2.45				0.01							0.49	0.50
	20 γ_6^+	2.45				0.01							0.48	0.51
	21 γ_6^-	2.67							0.09	0.01			0.84	0.06
	17 γ_7^-	2.95						0.14	0.10				0.29	0.47
	16 γ_7^-	3.10		0.01				0.02	0.01		0.05		0.21	0.70
	15 γ_7^+	3.97				0.06	0.05						0.32	0.57
	18 γ_6^+	4.09						0.06				0.01	0.32	0.61
	14 γ_7^+	4.70				0.06	0.08						0.28	0.58
17 γ_6^+	4.71				0.06	0.08						0.28	0.58	

Таблица 1. (Продолжение)

МО		Состав МО													
		$-E_0, \text{эВ}$	См										О		
			6s	6p _{1/2}	6p _{3/2}	6d _{3/2}	6d _{5/2}	7s	5f _{5/2}	5f _{7/2}	7p _{1/2}	7p _{3/2}	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}
		σ_i 1.24	0.93	1.44	0.64	0.57	0.12	5.50	5.14	0.06	0.08	0.96	0.07	0.07	
ВМО	17 γ_6^-	15.02			0.56							0.02	0.38	0.01	0.03
	13 γ_7^-	15.03			0.55							0.02	0.39	0.01	0.03
	12 γ_7^-	16.88								0.01			0.99		
	13 γ_7^+	17.33					0.05						0.94	0.01	
	16 γ_6^+	17.33				0.03	0.02						0.95		
	12 γ_7^+	17.33				0.03	0.02						0.95		
	16 γ_6^-	17.36		0.01							0.05		0.94		
	15 γ_6^+	17.96											0.93		
	15 γ_6^-	18.93			0.39							0.02	0.58		0.01
	11 γ_7^-	18.93			0.39							0.01	0.58	0.01	0.01
	14 γ_6^-	28.38		0.98									0.01		0.01
	14 γ_6^+	48.92	1.00												

^a Значения энергий уменьшены по абсолютной величине (сдвинуты вверх) на 24.41 эВ.

^b Сечения фотоионизации σ_i (килобарн на один электрон), полученные в работе [35].

^c Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (2 электрона), число заполнения для всех орбиталей равно 2.

Анализ эффектов ковалентного смешивания и состава валентных ВМО кластера SmO_8 в диоксиде юрия позволяет заключить, что в отличие от представлений теории кристаллического поля эффекты ковалентности в SmO_2 велики и приводят к сильному смешиванию с орбиталями лигандов не только $\text{Sm}6d$ -, но и $\text{Sm}5f$ -орбиталей.

Из-за сильного ковалентного смешивания заселенности атомных орбиталей и заряд юрия оказываются иными, чем обычно принимают в ионном приближении. В диоксиде юрия заселенность $\text{Sm}5f$ -состояний за счет ковалентных эффектов возрастает по сравнению с диоксидами легких актиноидов [22–25]. Вакантные в ионном приближении $\text{Sm}6d$ -состояния оказываются заселенными 1.26 электрона. Возникают и небольшие заселенности $\text{Sm}7s$ - и $\text{Sm}7p$ -атомных орбиталей. Структура $\text{Sm}6d$ -, $7s$ - и $7p$ -уровней в SmO_2 мало меняется по сравнению с UO_8 [22] и другими кластерами легких актиноидов. Эти уровни вместе с

$\text{O}2s$ - и $\text{O}2p$ -полосами образуют «жесткий каркас», в котором перемещаются $\text{An}5f$ -состояния в соответствии со степенью их заполнения.

Если $\text{Sm}5f$ АО в основном принимают участие в образовании ВМО, то $\text{Sm}6p, 6d$ АО участвуют в образовании как ВМО, так и ВВМО. Важным фактом является существенное участие в химической связи электронов $\text{Sm}6p$ и $\text{O}2s$ АО за счет смешивания с образованием ВВМО. Особенно большое смешивание $\text{Sm}6p_{3/2}$ и $\text{O}2s$ АО соседних атомов наблюдается для «разрыхляющих» $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и «связывающих» $15\gamma_6^-$, $11\gamma_7^-$ (8) ВВМО (табл. 1). При этом смешивание $\text{Sm}6p_{1/2}$ и $\text{O}2s$ АО соседних атомов для «разрыхляющей» $16\gamma_6^-$ (6) и «связывающей» $14\gamma_6^-$ (9) ВВМО происходит в меньшей степени, чем для соответствующих орбиталей в ThO_2 [21] и UO_2 [22]. Это связано с ростом энергии спин-орбитального расщепления $\Delta E_{s/l}(\text{An}6p)$ и с увеличением энергии связи $\text{An}6p_{1/2}$ -электронов по отношению к соответствующей энергии связи

Таблица 2. Характеристики спектра РФЭС валентных электронов SmO_2 и кластера $\text{SmO}_8 (D_{4h})$ для $R_{\text{Sm-O}} = 0.2323$ нм и плотность $\rho_i (e^-)$ состояний $6p$ - и $5f$ -электронов

МО	$-E^a$, эВ	Рентгеноэлектронный спектр			Плотность ρ_i $6p, 5f$ -состояний в ед. e^- (электрон)				
		энергия b , эВ		интенсивность, %		$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$
		эксперимент	теория	эксперимент					
ВМО	21 γ_7^- ^B	3.38		18.8		1.50	0.24		
	24 γ_6^-	3.52	4.7 (2.7)	18.1	65.6	1.64	0.02		0.02
	20 γ_7^-	3.52		18.0		1.64	0.02		
	23 γ_6^-	5.27		0.1					
	19 γ_7^-	5.27		0.1					
	22 γ_6^+	5.49		0.1					
	19 γ_7^+	5.49		0.1					
	21 γ_6^+	5.51		0.1					
	22 γ_6^-	5.72		3.5		0.24	0.06		0.08
	18 γ_7^-	5.72		3.5		0.26	0.04		0.08
	18 γ_7^+	5.80		0.1					
	17 γ_7^+	5.83		0.1					
	20 γ_6^+	5.83		0.1					
	21 γ_6^-	6.05		1.9			0.18		
	17 γ_7^-	6.33		5.1		0.28	0.20		
	16 γ_7^-	6.48		0.8		0.04	0.02		0.02
	20 γ_6^-	6.49		0.8		0.04	0.02		0.02
	19 γ_6^-	6.87		0.1				0.02	
	15 γ_7^-	7.30		1.3		0.06	0.06		
	18 γ_6^-	7.30		1.3		0.06	0.06		
	16 γ_7^+	7.31		0.3					
	14 γ_7^-	7.32		1.6		0.10	0.04		
	19 γ_6^+	7.34		0.3					
	15 γ_7^+	7.35		0.3					
	18 γ_6^+	7.47		0.5					
	14 γ_7^+	8.08		0.4					
17 γ_6^+	8.09	8.5 (2.1)	0.4	3.2					
Sat ₁		11.2 (1.9)		0.4					
ΣI_1^{Γ}			77.8	69.2	5.86	0.96	0.02	0.22	
ВВМО	17 γ_6^-	18.40	18.4 (3.6)	3.6	11.9				1.12
	13 γ_7^-	18.41		3.5					1.10
	12 γ_7^-	20.26		1.1			0.02		
	13 γ_7^+	20.71		1.0					
	16 γ_6^+	20.71		1.0					
	12 γ_7^+	20.71		1.0					
	16 γ_6^-	20.74	22.9 (3.5)	0.9	8.6			0.02	
	15 γ_6^+	21.34		0.9					
	15 γ_6^-	22.31	26.4 (3.5)	2.8	2.7				0.78
	11 γ_7^-	22.31		2.8					0.78
	14 γ_6^-	31.76	31.9 (4.3)	3.6	6.7			1.96	
	Sat ₂		35.7 (2.5)		0.9				
	ΣI_1^{Γ}			22.2	30.8		0.02	1.98	3.78
14 γ_6^+	52.30		~4.7						

^a Величины рассчитанных энергий (табл. 1) сдвинуты в область отрицательных значений (вниз) на 3.38 эВ так, чтобы энергия $17 \gamma_6^-$ МО была равна 18.4 эВ.

^b В скобках приведены значения ширины линий в эВ.

^B Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (2 электрона), число заполнения для всех орбиталей равно 2.

^Г Суммарные величины плотности состояний $6p$ -электронов и интенсивностей линий.

Таблица 3. Заселенности связей для SmO_2 (на один лиганд, $\times 10^3$), полученные в релятивистском (РДВ) и нерелятивистском (НДВ) расчетах для кластера SmO_8

Связи в SmO_2	РДВ ^a		НДВ
	парци- альный	полный	
$\text{Sm}5f_{5/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	-1, -5		
$\text{Sm}5f_{7/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	21, 19	34	26
$\text{Sm}5f_{5/2}-\text{O}2s$	-3		
$\text{Sm}5f_{7/2}-\text{O}2s$	6	3	2
$\text{Sm}7p_{1/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	13, 10		
$\text{Sm}7p_{3/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	2, 37	62	66
$\text{Sm}7p_{1/2}-\text{O}2s$	13		
$\text{Sm}7p_{3/2}-\text{O}2s$	19	32	18
$\text{Sm}7s-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	9, 19	28	2
$\text{Sm}7s-\text{O}2s$	20	20	26
$\text{Sm}6d_{3/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	4, 73		
$\text{Sm}6d_{5/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	57, 55	189	164
$\text{Sm}6d_{3/2}-\text{O}2s$	13		
$\text{Sm}6d_{5/2}-\text{O}2s$	23	36	32
$\Sigma\text{ВМО}^b$	404	404	336
$\text{Sm}6p_{1/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	-4, -10		
$\text{Sm}6p_{3/2}-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	-21, -40	-75	-94
$\text{Sm}6p_{1/2}-\text{O}2s$	-3		
$\text{Sm}6p_{3/2}-\text{O}2s$	-20	-23	-34
$\text{Sm}6s-\text{O}2p_{1/2}, \text{O}2p_{3/2}$	-5, -11	-16	-37
$\text{Sm}6s-\text{O}2s$	-1	-1	-6
$\Sigma\text{ВВМО}^b$	-115	-115	-171

^a Парциальный и полный вклад.

^b Общие вклады ВМО и ВВМО.

$\text{O}2s$ -электронов при увеличении атомного номера Z в ряду актинидов.

При переходе от ThO_2 к UO_2 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 [22–25] и SmO_2 наблюдается увеличение плотности заполненных состояний $\text{An}5f$ -электронов в валентной зоне и увеличение энергии связи квазиатомных $\text{An}5f$ -электронов, начиная с UO_2 . При этом малое (~ 1 эВ) изменение энергии связи $\text{An}6p_{3/2}$ -электронов подтверждает их валентный характер. Их взаимодействие с $\text{O}2s$ -электронами значительное в этом ряду. Из-за возрастания величины спин-орбитального взаимодействия в рассматриваемом ряду изменение энергии $\text{An}6p_{1/2}$ -электронов равно ~ 5.9 эВ. Это приводит к значительному ослаблению взаимодействия $\text{An}6p_{1/2}$ - и $\text{O}2s$ -электронов.

Структура спектра РФЭС валентных электронов SmO_2 . Спектр РФЭС валентных электронов SmO_2 состоит из ряда уширенных линий (зон), которые имеют структуру ([13], рис. 1). Мультиплетное расщепление и многоэлектронные эффекты с наибольшей вероятностью могут возникать в области энергий связи квазиатомных $\text{Sm}5f$ -электронов $21\gamma_7^-, 24\gamma_6^-, 21\gamma_7^-$ (1) ВМО [10, 13]. Ранее показано [10, 31], что в оксидах актиноидов электроны с энергией связи от 0 до ~ 35 эВ участвуют в образовании МО, что приводит к возникновению соответствующей структуры. Например, для SmO_2 ширина (Γ , эВ) на полувысоте линии $\text{O}1s$ -электронов ($E_b = 530.1$ эВ) равна ~ 2.0 эВ, в то время как соответствующая ширина линии $\text{O}2s$ -электронов ($E_b \sim 21.4$ эВ) – около 5 эВ, и эта линия имеет структуру [13]. Если бы уровень $\text{O}2s$ -электронов был атомным, то ширина линии $\Gamma(\text{O}2s)$ была бы меньше ширины $\Gamma(\text{O}1s)$, что следует из соотношения неопределенности $\Delta E \Delta t \sim h/2\pi$, где ΔE – естественная ширина уровня, с которого удален фотоэлектрон, Δt – время жизни дырочного состояния образовавшегося иона и h – постоянная Планка. Действительно, поскольку время жизни дырки (Δt) уменьшается с увеличением абсолютного значения энергии уровня, то для линий атомного спектра должно наблюдаться уменьшение их ширины с уменьшением энергии связи электронов. Поэтому наблюдаемое уширение линии $\text{O}2s$ -электронов можно объяснить участием $\text{O}2s$ АО в образовании ВВМО. Это служит одним из экспериментальных доказательств образования ВВМО в диоксиде SmO_2 .

Спектр РФЭС валентных электронов SmO_2 можно условно разделить на две части (рис. 1). В первой части спектра от 0 до ~ 15 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВМО, которые в основном образованы из $\text{Sm}5f, 6d, 7s, 7p$ и $\text{O}2p$ АО соседних атомов, а также линия, обусловленная квазиатомными $\text{Sm}5f$ -электронами при ~ 4.7 эВ (табл. 2). Мультиплетное расщепление может приводить к возникновению сложной тонкой структуры и к уширению этой линии [13], а многоэлектронное возбуждение – к возникновению shake-up сателлита с высокоэнергетической стороны от нее [10]. Структура спектра РФЭС электронов ВМО имеет характерные особенности и может быть условно разделена на три компоненты (1–3).

Предполагается, что четвертая компонента – спутник $S(4)$ – обусловлена мультиплетным расщеплением линии квазиатомных $\text{Sm}5f$ -электронов или многоэлектронным возбуждением при фотоэмиссии этих электронов (рис. 1).

Во второй части спектра от ~ 15 до ~ 35 эВ наблюдается структура, связанная с электронами ВВМО, которые возникают из-за перекрытия $\text{Sm}6p$ и $\text{O}2s$ АО ближайших атомов кюрия и кислорода. Эта структура содержит максимумы и может быть разделена на пять (5–9) компонент (рис. 1). Спутник $S(10)$ может быть связан с многоэлектронными процессами. Такое формальное деление спектра на компоненты позволяет проводить качественное и количественное сравнение характеристик спектра РФЭС с результатами релятивистского расчета электронной структуры кластера SmO_8^{12-} (D_{4h}) (табл. 2).

При более строгом сравнении экспериментальных и теоретических значений энергий связи электронов используются рассчитанные величины для переходного состояния [32]. Однако известно [31], что для валентной области значения энергий связи электронов, рассчитанные для переходного состояния, отличаются от соответствующих величин для основного состояния приблизительно постоянным сдвигом в область больших по абсолютной величине энергий. Поэтому, в настоящей работе при сравнении рассчитанных и экспериментальных значений энергий связи электронов соответствующие теоретические значения (табл. 1) были увеличены по абсолютной величине на 3.38 эВ (табл. 2).

С учетом состава МО (табл. 1) и сечений фотоионизации [33, 34] были определены теоретические интенсивности отдельных участков спектра (табл. 2). При сравнении экспериментального спектра РФЭС и рассчитанных данных следует учитывать, что экспериментальный спектр отражает зонную структуру и состоит из полос, уширенных за счет твердотельных эффектов. Несмотря на приближения, используемые при расчете, наблюдается удовлетворительное качественное и в некоторых случаях количественное согласие между расчетными и спектральными данными (рис. 1).

Так, рассчитанные ($\Gamma(\text{ВМО}) = 4.71$ эВ и $\Gamma(\text{ВВМО}) = 13.36$ эВ) и экспериментальные ($\Gamma(\text{ВМО}) = 3.8$ эВ и $\Gamma(\text{ВВМО}) = 13.5$ эВ) ширины

внешних и внутренних валентных зон сравнимы между собой (табл. 2). Рассчитанные ($I(\text{ВМО}) = 77.8\%$ и $I(\text{ВВМО}) = 22.2\%$) и экспериментальные ($I(\text{ВМО}) = 69.2\%$ и $I(\text{ВВМО}) = 30.8\%$) интенсивности спектров в меньшей степени сравнимы между собой. Такое отличие, видимо, связано с погрешностью определения интенсивности экспериментального спектра электронов ВВМО, «обрезанного» со стороны меньших энергий связи из-за неправильно выбранного диапазона регистрации (рис. 1). Также получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и рассчитанными значениями энергий связи некоторых электронов (табл. 2). В области спектра электронов ВВМО удовлетворительное согласие, например, получено для $17\gamma_6$, $13\gamma_7$ (5) и $14\gamma_6$ (9) ВВМО, характеризующих ширину спектра этих электронов. При этом несоответствие наблюдается для средней части спектра электронов ВВМО ($12\gamma_7$ – $11\gamma_7$).

Интенсивность внешней валентной полосы обусловлена электронами внешних валентных $\text{Sm}5f, 6d, 7s, 7p$ и $\text{O}2p$ АО соседних атомов и в меньшей степени электронами внутренних валентных $\text{Sm}6p$ и $\text{O}2s$ АО. Наибольший вклад в интенсивность вносят $\text{Sm}5f$ -электроны, поскольку они имеют большую величину сечения фотоионизации (табл. 1). За счет этих электронов может существенно увеличиваться интенсивность полосы ВМО в случае, если при включении в связь они не теряют своего f -характера. Например, $\text{Sm}5f$ -электроны могут возбуждаться на $\text{Sm}6d$ -уровень и затем участвовать в образовании химической связи, а могут непосредственно в ней участвовать, не теряя своего f -характера. Из данных расчета следует, что $\text{Sm}5f$ -электроны непосредственно участвуют в химической связи (табл. 1).

В ионном приближении найдено, что отношение интенсивности полосы электронов ВМО к ВВМО для SmO_2 и электронной валентной конфигурации кюрия $\text{Sm}6p^6 5f^7 6d^1 7s^2$ равна 3.41 [8, 10]. Эта величина согласуется с теоретическим значением 3.45 и отличается от экспериментальной величины 2.22 (табл. 2). Такое отличие может быть связано с уменьшением f -характера $\text{Sm}5f$ -электронов (нефелоксетический эффект) при образовании химической связи. Однако это различие, видимо, в основном связано с погрешностью измерения интенсивностей экспериментального спектра из-за

«обрезания» его с низкоэнергетической стороны (слева) (рис. 1). Рассматриваемая величина является важной количественной характеристикой электронного строения рассматриваемого диоксида и степени окисления кюрия. Такая величина позволяет оценить по экспериментальному спектру валентных электронов степень окисления актинида в оксиде. Ранее [22–25] для AnO_2 ($An = U-Am$) найдено удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями отношений интенсивностей спектров электронов ВМО и ВВМО, что согласуется со степенью окисления $An(IV)$. Изменение этого отношения интенсивностей связано с тем, что сечение фотоэффекта $An5f$ -электронов очень большое по сравнению с электронами других оболочек и переход даже одного $An5f$ -электрона на $An6d$ -оболочку при образовании химической связи приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы электронов ВМО [10]. Для CmO_2 , как уже отмечалось, наблюдается значительное различие между рассчитанной и экспериментальной величинами отношения суммарных интенсивностей для электронов ВМО и ВВМО. Несмотря на это, на основе этих данных можно оценить, что степень окисления кюрия в оксиде не меньше $Cm(IV)$.

На основании полученных результатов можно заключить, что $Cm5f$ -электроны участвуют непосредственно в образовании химической связи в CmO_2 , частично теряя свой f -характер. 1.76 таких $Cm5f$ -электронов делокализованы в пределах полосы электронов ВМО. У потолка зоны ВМО локализованы 5.06 квазиатомных $Cm5f$ -электронов. Состояния $Cm6d$ -электронов расположены в основном у дна этой зоны (табл. 1). Это согласуется с расчетными и экспериментальными данными для диоксидов AnO_2 ($An = Th, U, Np, Pu, Am$) [21–25].

Полученные результаты расчета практически позволили идентифицировать на количественном уровне структуру спектра РФЭС валентных электронов CmO_2 в диапазоне энергий связи от 0 до ~35 эВ (табл. 2, рис. 1). Эти данные будут способствовать развитию метода расчета в приближении РДВ, лежат в основе построения полуэмпирической схемы МО и понимания природы и особенностей химической связи в CmO_2 .

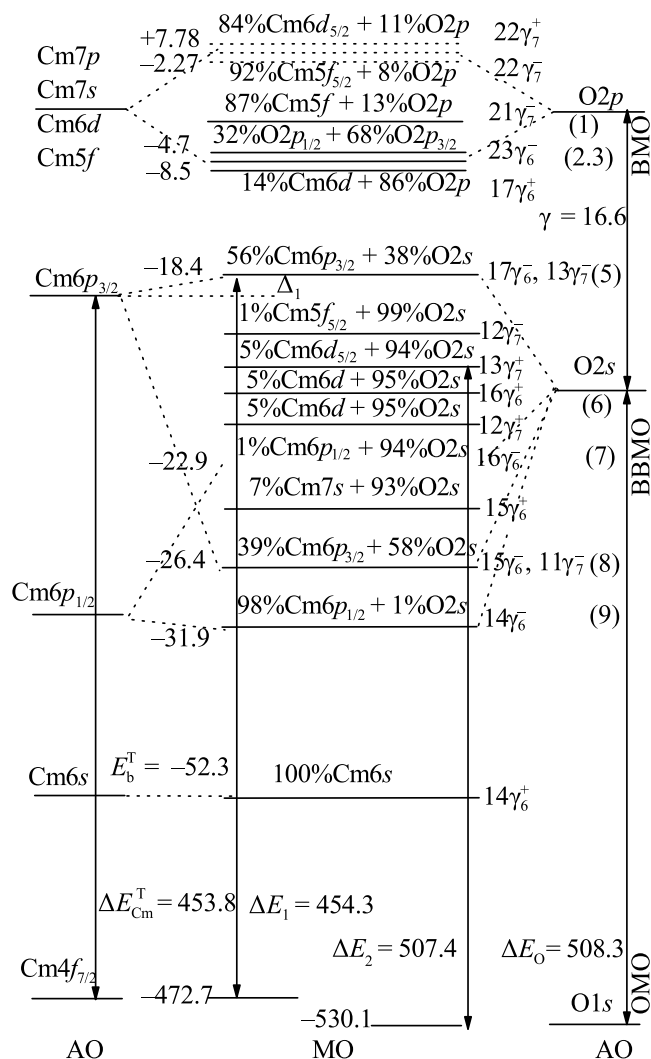


Рис. 2. Схема МО кластера CmO_8 , построенная с учетом теоретических и экспериментальных данных. Химический сдвиг уровней при образовании кластера из отдельных атомов не показан. Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней, которые могут быть измерены экспериментально. Слева приведены экспериментальные значения энергии электронов (эВ). Энергетический масштаб не выдержан.

Схема валентных МО для CmO_2 . На основании данных релятивистского расчета кластера CmO_8^{12-} (D_{4h}) в приближении МО ЛКАО с учетом экспериментальных разностей энергий связи валентных и внутренних электронов CmO_2 [13] и результатов расчетов энергий связи атома кюрия [35] в работе построена полуэмпирическая схема МО для CmO_2 (рис. 2). Такая схема необходима для понимания структуры спектра РФЭС и природы химической связи в этом диоксиде. При сближении

атомов кюрия и кислорода в результате перекрытия их АО возникает система ВМО и ВВМО, обуславливающих ковалентное связывание в SmO_2 . Экспериментальные значения энергий связи электронов МО приведены слева от них. Справа от этих МО приведены их обозначения в соответствии с результатами расчета и номера в скобках для простоты обсуждения (табл. 1, 2). Частичный состав этих МО (%) приведен над каждой из них. Вакантные МО приведены в виде штрихов. В виде вертикальных прямых со стрелками отмечены разности энергий, которые могут быть измерены экспериментально. Слева от них (внизу) приведены значения этих разностей в эВ. Например, величина $\Delta E_O = 508.3$ эВ равна разности энергий связи $O1s$ - и $O2s$ -электронов в атоме кислорода [35].

Среди ВВМО можно формально выделить «разрыхляющие» $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) и $16\gamma_6^-$ (6) и соответствующие им «связывающие» $15\gamma_6^+$, $11\gamma_7^+$ (8) и $14\gamma_6^+$ (9) ВВМО, которые попарно соединены штрихами. Можно также отметить квазиатомные $12\gamma_7^-$, $13\gamma_7^+$, $12\gamma_7^+$, $16\gamma_6^+$ и $15\gamma_6^+$ (7) ВВМО, обусловленные в основном $O2s$ АО кислорода. Из экспериментальных спектров следует, что энергии квазиатомных ВВМО, связанных в основном с $O2s$ АО, должны быть близки по величине. Действительно, из спектра $O1s$ -электронов SmO_2 можно оценить, что их химическая неэквивалентность не должна превышать ~ 2.0 эВ, так как эта линия наблюдается симметричной с шириной на полувысоте $\Gamma \sim 2.0$ эВ [13]. При этом энергия связи должна быть приблизительно равна 21.8 эВ, поскольку $\Delta E_O = 508.3$ эВ, а энергия связи $O1s$ -электронов SmO_2 равна $E_b = 530.1$ эВ [13]. С этой величиной (21.8 эВ) согласуются расчетные результаты (табл. 2). На основании величин ширины линий электронов ВВМО трудно сделать заключение об их относительном характере (связывающем или разрыхляющем). Однако можно предположить, что из-за примеси 4% $O2p$ и 2% $\text{Sm}7p$ АО в $17\gamma_6^-$, $13\gamma_7^-$ (5) ВВМО эти орбитали частично теряют свой разрыхляющий характер (табл. 1, рис. 2, см. также [31]).

Таким образом, полуэмпирическая схема МО для SmO_2 , построенная с учетом экспериментальных и расчетных данных, позволяет не только понять природу формирования химической связи в этом диоксиде, но и лежит в основе расшифровки тонкой структуры других рентгеновских спектров

SmO_2 , как показано для диоксидов AnO_2 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) [21–25].

Эффективный заряд кюрия в SmO_2 . С учетом валентной ионной конфигурации $\text{Sm}^{n+}6s^26p^65f^{6.82}6d^{1.56}7s^{0.26}7p^{0.54}$ ($Q_{\text{Sm}^{n+}} = +0.82 e^-$) для кластера SmO_8 определен эффективный заряд кюрия, который равен $+0.82$ электрона. Эта величина существенно меньше значения $+4 e^-$ (электрона), ожидаемого в ионном приближении ($\text{Sm}^{4+}6s^26p^65f^{26}6d^07s^0$, $Q_{\text{Sm}^{4+}} = +4 e^-$). Незанятые в ионном приближении $\text{Sm} 6d$ АО содержат 1.56 электрона. Это характеризует определяющую роль ковалентных эффектов в диоксиде кюрия. Например, диоксид кюрия является более ковалентным, чем диоксид урана, поскольку эффективный заряд урана ($+1.1 e^-$) в UO_2 [22] заметно больше, чем в SmO_2 . Отметим, что величина такого небольшого эффективного заряда кюрия в его диоксиде качественно согласуется с данными для химических сдвигов в спектрах РФЭС диоксидов актиноидов [20, 36, 37] и результатами, полученными из оценки данных рисунка в работе [42]. Действительно, при переходе от атомов актиноидов к их диоксидам наблюдается сдвиг, например, для $\text{U}4f_{7/2}$ -электронов, равный 3.6 эВ [38, 39]. Если бы эффективный заряд был равен $+4 e^-$, то это приводило бы к сдвигу в десятки эВ. Известно, что возникновение дырки на квазиосновном уровне в CeO_2 приводит к сдвигу линий, например, $\text{Ce}3d$ -электронов на ~ 16.0 эВ [40, 41].

Ковалентный вклад валентных электронов в химическую связь в SmO_2 . В настоящей работе для оценки вклада электронов отдельных МО в прочность химической связи использовали величины заселенностей перекрытия для различных пар атомных орбиталей актиноида и кислорода [31, 43]. В табл. 3 приведены величины вклада внешних и внутренних валентных электронов в заселенности перекрытия в SmO_2 , рассчитанные с использованием нерелятивистского (НДВ) и релятивистского метода (РДВ). Положительные величины таких заселенностей характеризуют усиление (связывание) связи, а отрицательные – ослабление (разрыхление) связи. Результаты расчетов в нерелятивистском и релятивистском приближениях немного отличаются друг от друга. Например, вклад в заселенность связей $\text{Sm}5f\text{--}O2p$, $\text{Sm}7s\text{--}O2p$, $\text{Sm}6d\text{--}O2p$, $\text{Sm}7p\text{--}O2s$

увеличивается в релятивистском приближении, что характеризует усиление связи. Связи $Sm6s-O2s$, $2p$ и $Sm6p-O2s$, $2p$ в релятивистском приближении имеют меньший разрыхляющий характер, чем в нерелятивистском приближении. Это обусловлено тем, что в релятивистском приближении энергия связи $Sm6s$ - и $Sm6p_{1/2}$ -электронов существенно увеличивается по абсолютной величине по сравнению с энергией, рассчитанной в нерелятивистском приближении.

Вклад в заселенность связей SmO_2 , включающих внешние валентные оболочки кюрия, равен 404 (табл. 3). Наибольший вклад в усиление связи вносят электроны $Sm6d-O2p$ (189), $Sm7p-O2p$ (62), $Sm6d-O2s$ (36), $Sm5f-O2p$ (34). Электроны внутренних валентных оболочек кюрия разрыхляют связь в SmO_2 , и их общий вклад в заселенность такой связи вносят электроны $Sm6p-O2p$ (-75). В совокупности электроны ВВМО (-115) на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО (404). В результате суммарный вклад валентных электронов в связь в SmO_2 в единицах заселенностей перекрытия равен 289.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов релятивистского расчета кластера SmO_8 , отражающих влияние окружающих кюрий кислородов на структуру спектра РФЭС валентных электронов, с учетом разностей энергий связи валентных и остовных электронов на количественном уровне расшифрована структура спектра РФЭС валентных (от 0 до ~50 эВ) МО в SmO_2 . Найдено, что 5.06 $Sm5f$ -электрона локализованы вблизи уровня Ферми, а 1.76 $Sm5f$ -электрона участвуют в химической связи в SmO_2 , частично теряя свой f -характер, и в основном делокализованы в пределах зоны ВМО. На основании сравнения теоретической и экспериментальной величин отношения интенсивностей спектров ВМО и ВВМО оценена степень окисления кюрия в экспериментальном образце оксида кюрия, которая оказалась не меньше $Sm(IV)$. Показано, что $Sm6p$ -электроны не только эффективно (наблюдаемо в опыте) участвуют в образовании ВВМО в SmO_2 , но и в заметной степени

(0.22 $Sm6p$ -электрона) участвуют в формировании заполненных ВМО. Наибольшее участие в химической связи принимают $Sm6p_{3/2}$ и $O2s$ АО соседних атомов. $Sm6s$ -электроны не участвуют в химической связи. Установлен порядок заполнения МО от 0 до ~50 эВ для SmO_2 , рассчитан их состав и построена полуэмпирическая схема МО. Эта схема позволяет понять структуру спектра РФЭС валентных электронов, природу формирования химической связи в SmO_2 и лежит в основе расшифровки структуры других рентгеновских спектров этого оксида. Из оценки вклада валентных электронов в химическую связь найдено, что электроны ВВМО на 28% ослабляют связь, обусловленную электронами ВМО.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-03-00333.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия актинидов / Под ред. Дж. Каца, Г.Сиборга, Л. Морсса: Пер. на русский яз. под ред. Б.Ф. Мясоедова. М.: Мир, 1997. Т. 2 (The Chemistry of the Actinide Elements / Eds J.J. Katz, G.T. Seaborg, L.R. Morss. London: Chapman and Hall, 1986. Vols. 1, 2).
2. Rieder R., Gellert R., Brückner J., Klingelhöfer G., Dreibus G., Yen A., Squyres S.W. // J. Geophys. Res.: Planets. 2003. Vol. 108. E12.
3. Navratil J.D., Schulz W.W. // JOM. 1993. Vol. 45. P. 32–34.
4. Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. Vol. 47. P. 215–226.
5. Mosley W.C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34, N 2. P. 539–555.
6. Asprey L.B., Ellinger F.H., Fried S., Zachariasen W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, N 6. P. 1717–1708.
7. Moor K.T., van der Laan G. // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81. P. 235–298.

8. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Utkin I.O.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. Suppl. 3. P. 140–143.
9. *Naegele J.R., Ghijsen J., Manes L.* // Struct. Bonding. 1985. Vols. 59–60. Ch. E. P. 197–262.
10. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73. P. 541–580.
11. *Moore K.T., van der Laan G., Wall M.A., Schwartz A.J., Haire R.G.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 073105.
12. *Butterfield M.T., Moore K.T., van der Laan G., Wall M.A., Haire R.G.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 113109.
13. *Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R.* // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, N 6. P. 2929–2942.
14. *Wen X.-D., Martin R.L., Henderson T.M., Scuseria G.E.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 1063–1096.
15. *Petit L., Svain A., Szotek Z., Temmerman W.M., Stocks G.M.* // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 045108.
16. *Prodan I.D., Scuseria G.E., Martin R.L.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. 033101.
17. *Skriver H.L., Andersen O.K., Johansson B.* // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 41, N 1. P. 42–45.
18. *Skriver H.L., Andersen O.K., Johansson B.* // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44, N 1. P. 230–233.
19. *Yin Q., Kutepov A., Haule K., Kotliar G., Savrasov S.Y., Pickett W.E.* // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84, N 19. P. 195111.
20. *Gubanov V.A., Rosen A., Ellis D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. Vol. 40. P. 17–28.
21. *Teterin A.Y., Ryzhkov M.V., Teterin Y.A., Vukcevic L., Terekhov V.A., Maslakov K.I., Ivanov K.E.* // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. P. 560–566.
22. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Radiochemistry. 2005. Vol. 47. P. 440–446.
23. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Enina D.A.* // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89. P. 035102.
24. *Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Ryzhkov M.V., Petrov V.G., Enina D.A., Kalmykov S.N.* // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. P. 245108.
25. *Teterin Y.A., Maslakov K.I., Ryzhkov M.V., Teterin A.Y., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2015. Vol. 30, N 2. P. 83–98.
26. *Rosen A., Ellis D.E.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. P. 3039–3049.
27. *Ellis D.E., Goodman G.L.* // Int. J. Quant. Chem. 1984. Vol. 25. P. 185.
28. *Gunnarsson O., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 4274–4298.
29. *Pyykko P., Toivonen H.* // Acta Acad. Aboensis, Ser. B. 1983. Vol. 43. P. 1–50.
30. *Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskii V.K.* Quantum Theory of Angular Momentum. Singapore: World Scientific, 1988. 439 p.
31. *Teterin Yu.A., Gagarin S.G.* // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. P. 825–847.
32. *Slater J.C., Johnson K.H.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 844–853.
33. *Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B.* // Nucl. Technol. Radiat. Prot. 2012. Vol. 27. P. 103–106.
34. *Band I.M., Kharitonov Y.I., Trzhaskovskaya M.B.* // Atom. Data Nucl. Data. 1979. Vol. 23. P. 443–505.
35. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* // Atom. Data Nucl. Data. 2018. Vol. 119. P. 99–174.
36. *Kelly P.J., Brooks M.S., Allen R.* // J. Phys. 1979. Vol. 40, coll. C4, suppl. 4. P. C4-184–186.
37. *Eloirdi R., Cakir P., Huber F., Seibert A., Konings R., Gouder T.* // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 457, N 1. P. 566–571.
38. *Fuggle J.C., Burr A.F., Watson L.M., Fabian D.J., Lang W.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1974. Vol. 4. P. 335–342.
39. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott T.B., Farnan I.* // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 433. P. 582–588.
40. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I.* // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 448. P. 154–162.
41. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20, N 23. P. 16167–16175.
42. *Zaitsevskii A., Skripnikov L.V., Titov A.V.* // Mendeleev Commun. 2016. Vol. 26. P. 307–308.
43. *Mulliken R.S.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1978. Vol. 29. P. 1–31.

СМЕШАННО-КАТИОННЫЙ МОЛИБДАТНЫЙ КОМПЛЕКС НЕПТУНИЯ(V), $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, А. М. Федосеев

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4
e-mail: charushnikovai@ipc.rssi.ru

Получена 23.03.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Синтезирован и структурно охарактеризован новый смешанно-катионный комплекс $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$. Координационное окружение атомов Np(V) – пентагональная бипирамида, экваториальную плоскость которой образуют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} . Основу структуры составляют анионные нептуноил-молибдатные слои, в межслоевом пространстве располагаются гидратированные катионы Li^+ и Na^+ , связанные через общие вершины координационных полиэдров в цепочки.

Ключевые слова: нептуний(V), катионы щелочных металлов, молибдаты, синтез, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S0033831121040031

Молибдатные соединения актинидов изучаются довольно подробно, по меньшей мере, по двум причинам: во-первых, при переработке облучённого ядерного топлива образуются растворы соединений актинидов в различных степенях окисления, содержащие значительные количества молибдат-ионов; во-вторых, молибдатные соединения актинидов представляют неожиданно богатый набор координационных комплексов, не имеющих аналогов среди *d*-элементов. Гетерополимолибдаты с ионом актинида в качестве центрального атома обладают рядом неожиданных свойств и структур и являются объектом исследования длительное время. Богатый набор комплексных молибдатов Np(V) с внешнесферными катионами различной природы позволяет более детально изучить координационные возможности ионов актинидов и прогнозировать их поведение в различных системах, включающих молибдат-ионы.

Ранее исследовано строение молибдатных комплексов Np(V) с катионами Li^+ и Na^+ с разными соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$. Комплексы с соотношением 1 : 1, представленные соеди-

нениями $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1] и $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], комплекс с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1.5$ – соединением $\text{Na}_4[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1]. Молибдатные комплексы Np(V) с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ представлены двумя соединениями: дигидратом $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и пентагидратом $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3]. Соотношение 1 : 3 представлено соединением $\text{Na}_5[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1].

Из ранее изученных молибдатов с катионами щелочных металлов во внешней сфере и соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ известны два калиевых соединения – $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ [4] и $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5] – и цезиевый комплекс $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ [6].

Строение соединений с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ по ряду $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cs}^+$ различается следующим образом. Пентагидрат $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет каркасное строение, здесь атомы нептуния(V) имеют координационное окружение в виде пентагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых образуют

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	Значение
Формула	$H_8O_{14}Li_2NaMo_2Np$
M	697.81
T, K	293(2)
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
Параметры ячейки:	
$a, \text{Å}$	8.707(3)
$b, \text{Å}$	11.534(4)
$c, \text{Å}$	13.388(6)
β , град	102.68(3)
$V, \text{Å}^3; Z$	1311.7(9); 4
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	3.534
$\mu(\text{MoK}_\alpha), \text{мм}^{-1}$	6.891
Число измеренных/независимых отражений	4045/3817
Число независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	3007
Число уточняемых параметров	181
$R(F); wR(F^2) [I > 2\sigma(I)]$	0.0509 / 0.1125
$R(F); wR(F^2)$ [весь массив]	0.0781 / 0.1212
$GOOF$	1.133
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}, e\cdot\text{Å}^{-3}$	3.693; -2.886

атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} . Основу натриевого дигидрата и обоих калиевых соединений составляют анионные нептуноил-молибдатные слои одинакового состава с пентагонально-бипирамидальным кислородным окружением атомов Np(V) . Экваториальную плоскость бипирамид также образуют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} . Основу комплекса $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ составляют нептуноил-молибдатные анионные цепочки, атомы Np(V) имеют координационное окружение в виде тетрагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых формируют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} .

В продолжение исследования молибдатов Np(V) с катионами щелочных металлов и другими однозарядными катионами была предпринята попытка получения комплексов с более высоким содержанием анионов MoO_4^{2-} , чем в ранее описанных соединениях. В качестве среды с максимальным содержанием молибдат-ионов использовали насыщенный раствор Li_2MoO_4 с различным содержанием молибдата натрия, в который вводили

раствор нитрата нептуния(V). В результате было выделено смешанно-катионное соединение состава $\text{Li}_2\text{Na}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления растворов Np(V) подробно описана в нашей предыдущей работе [1]. Готовили насыщенный при комнатной температуре раствор молибдата лития, к которому добавляли насыщенный раствор молибдата натрия с мольным отношением $\text{Li} : \text{Na} = 10 : (1-3)$, в который вводили 0.2 моль/л нитрата Np(V) с интенсивным перемешиванием до полного растворения образующегося осадка. Крупные зеленые кристаллы образуются при выдерживании полученных молибдатных растворов Np(V) при комнатной температуре в течение нескольких недель во всех случаях при контролируемом медленном испарении растворов.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens РЗ/РС (излучение MoK_α). Параметры элементарной ячейки определены по 24 отражениям с $2\theta > 26^\circ$. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с использованием азимутальных кривых пропускания [7]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97 [8]) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [9]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H молекул воды не локализованы.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы в структуре приведены в табл. 2. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозит CSD 1987284.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В молибдатном комплексе $\text{Li}_2\text{Na}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллографически независимый атом нептуния(V) имеет координационное окружение в виде пентагональной бипирамиды с атомами кислорода группы NpO_2

Таблица 2. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}^*$

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.856(8)	O(1)Np(1)O(2)	179.7(4)
Np(1)=O(2)	1.863(8)	O(11)Np(1)O(21)	73.3(3)
Np(1)–O(11)	2.461(8)	O(11)Np(1)O(23a)	73.6(3)
Np(1)–O(12a)	2.449(9)	O(12a)Np(1)O(22b)	72.7(3)
Np(1)–O(21)	2.415(8)	O(12a)Np(1)O(23a)	72.3(3)
Np(1)–O(22b)	2.446(8)	O(21)Np(1)O(21b)	69.0(3)
Np(1)–O(23a)	2.414(8)		
(Mo(1)–O) _{средн}	1.751(9)	(OMo(1)O) _{средн}	109.4(5)
(Mo(2)–O) _{средн}	1.766(9)	(OMo(2)O) _{средн}	109.4(4)

*Операции симметрии: a – $(-x + 1/2, -1/2 + y, 3/2 - z)$; b – $(-x, 1 - y, 1 - z)$.

апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды образуют атомы кислорода пяти анионов MoO_4^{2-} (рис. 1). Средняя длина связей Np–O в экваториальной плоскости равна 2.437(9) Å (табл. 2).

Два независимых аниона MoO_4^{2-} являются бидентатно-мостиковым и тридентатно-мостиковым лигандами. В структуре анионы MoO_4^{2-} связывают диоксокатионы NpO_2^+ в анионные слои, параллельные диагональной плоскости (011).

В структуре локализованы два независимых катиона Li^+ и один независимый катион Na^+ . Координационное окружение атома Li(1) в виде искаженного тетраэдра формируют атомы кислорода молекулы воды [атом O(3w)], двух молибдат-ионов [атомы O(13), O(24)] и диоксокатиона NpO_2^+ [атом O(1)]. Длины связей внутри координационного полиэдра (КП) атома Li(1) лежат в пределах 1.96(3)–2.01(3) Å (среднее 2.00 Å), но при этом на расстоянии 2.65(3) Å находится атом кислорода молекулы воды O(4w), таким образом, возможно и альтернативное описание окружения атома Li(1) с координационным числом 4+1. КП атома Li(2) формируют атомы кислорода трех молекул воды [атомы O(1w), O(2w), O(4w)] и атом кислорода O(2) диоксокатиона NpO_2^+ . Длины связей внутри КП атома Li(2) лежат в пределах 1.92(3)–2.01(3) Å (среднее 1.97 Å). КП атома Na(1) – 6-вершинник, сформированный атомами кислорода трех молекул воды [атомы O(1w), O(2w), O(3w)] и трех молибдат-ионов [атомы O(12), O(14), O(22)]. Длины связей внутри КП лежат в пределах 2.337(10)–2.765(15) Å (среднее 2.528 Å). КП атомов Li и Na

связываются общими вершинами через молекулы воды в цепочки, вытянутые вдоль направления [010].

Четыре независимые молекулы воды в структуре формируют гидратную оболочку щелочных катионов. Трехмерная сеть коротких (менее 3 Å) контактов $\text{O}(w)\cdots\text{O}$ с атомами кислорода анионов MoO_4^{2-} и диоксокатионов NpO_2^+ и молекул воды говорит о наличии водородных связей, дополнитель-

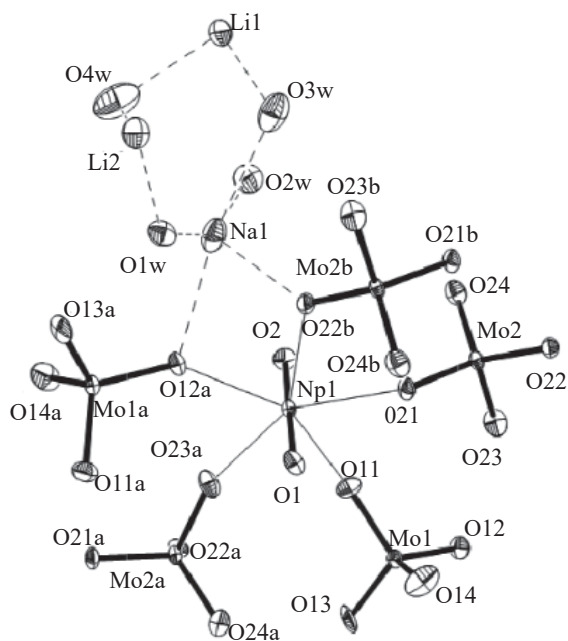


Рис. 1. Фрагмент структуры $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z)$; b – $(-x, 1 - y, 1 - z)$.

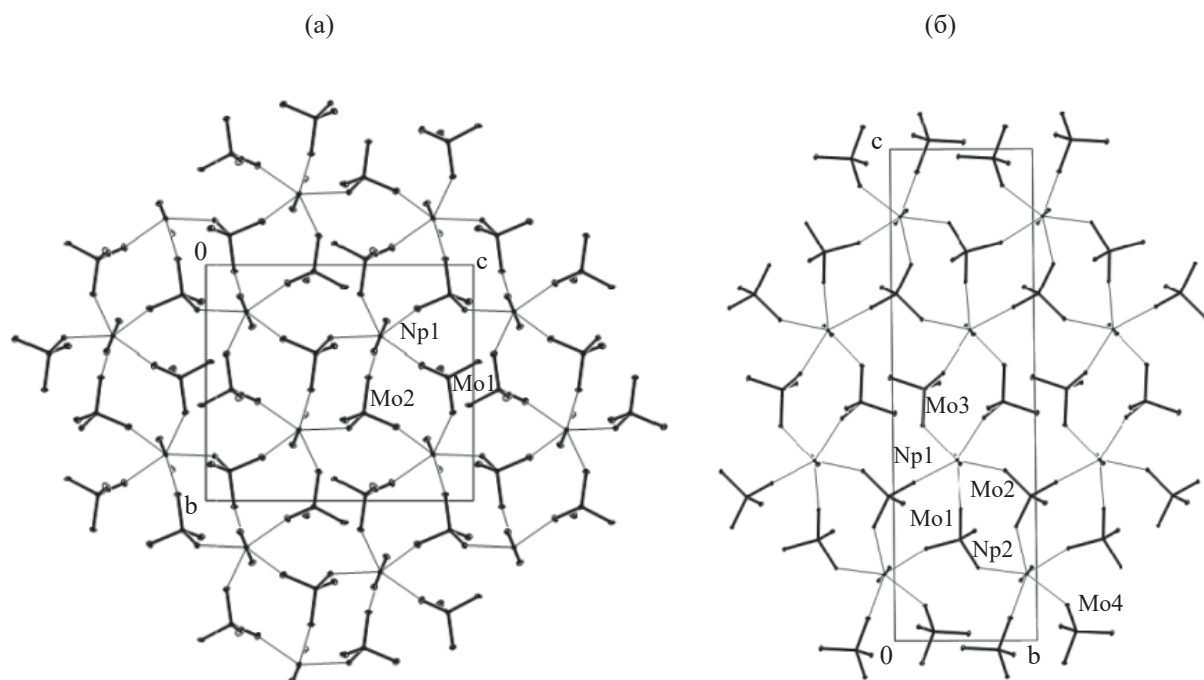


Рис. 2. Анионные слои в структурах: (а) в структуре $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, проекция в направлении $[100]$; (б) в структуре $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3], проекция в направлении $[100]$.

но стабилизирующих кристаллическую структуру.

Строение анионного слоя в структуре $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отличается от строения анионных слоев в структурах $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3], $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2$ [4] и $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5]. На рис. 2 представлен анионный слой в структуре $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и для сравнения в структуре $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б). Так же как в натриевой и обеих калиевых структурах, в слое можно выделить металлоциклы, включающие два атома Мо и два атома Np, и циклы с восьмью атомами металла, включающие четыре атома Np и четыре атома Мо. Но в смешанно-катионном соединении $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ бидентатные молибдат-ионы находятся в *транс*-положении в экваториальных плоскостях бипирамид, тогда как в натриевой и обеих калиевых структурах они находятся в *цис*-положении.

Для удобства сравнения нагляднее представить структуры в виде сетки на основе только атомов Np (рис. 3). Для слоистых структур применение понятия «плоские сетки» позволяет упростить систему и рассмотреть наиболее существенные элементы

структурной геометрии. Особенности строения базисных двумерных сеток и структур, основанных на 3- и 4-связанных плоских сетках, рассмотрены в работе [10]. Вывод плоских сеток сводится к разбиению бесконечной плоскости на многоугольники, в которых одинаковое число сторон и одинаковое число отрезков, сходящихся в одной вершине. Имеются три частных решения этой задачи – это 3-, 4- и 6-связанные сетки, состоящие из треугольников, квадратов и шестиугольников. Для 3-, 4- и 5-связанных сеток возможны комбинации разных многоугольников, в итоге образующих восемь полуправильных плоских сеток.

Строение двумерной сетки из атомов Np в натриевой и калиевых структурах одинаково и представлено на примере соединения $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, а). В кристаллах этих соединений полуправильная 5-связанная сетка (3^34^2) состоит из чередующихся рядов 3- и 4-угольников. В кристалле $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5-связанная сетка (3^2434) состоит из 3- и 4-угольников, расположенных в одном ряду (рис. 3, б). Иными словами, частичная замена катионов Na^+ на более мелкие катионы Li^+ не привела к изменению

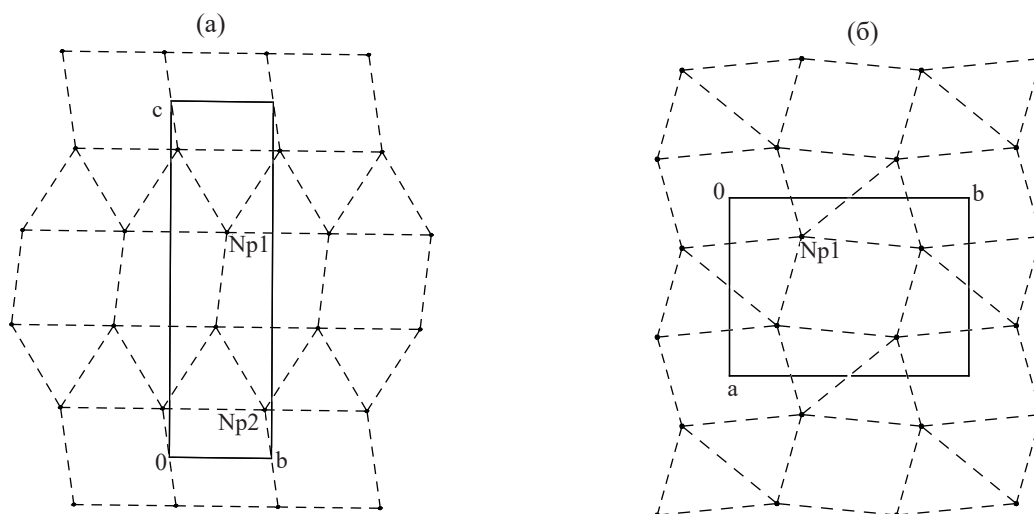


Рис. 3. Сетки на основе атомов Np: (а) двумерная сетка 3^34^2 в структуре $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3], проекция в направлении [100]; (б) двумерная сетка 3^2434 в структуре $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, проекция в направлении [001].

основного мотива структуры, анионный слой сохранился, хотя его строение изменилось.

Сравним строение комплекса $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с дигидратом $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При замене двух катионов Na^+ на катионы Li^+ вполне можно было бы ожидать изменения основного структурного мотива, поскольку происходит увеличение числа молекул гидратной воды. Отметим, что увеличение числа молекул воды в структуре пентагидрата $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, стало причиной образования каркасной структуры. С другой стороны, понижение координационного числа при переходе от Na к Li меняет характер взаимного расположения катионов в межслоевом пространстве. В структуре дигидрата $\text{Na}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гидратированные катионы Na^+ образуют прослойки между анионными слоями, КП атомов Na при этом связываются общими вершинами, ребрами и гранями. В структуре $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в межслоевом пространстве образуются изолированные цепочки из КП атомов Li и Na, связанных через общие вершины – молекулы воды. Цепочки объединяются в катионные прослойки сравнительно прочными водородными связями [межатомное расстояние $\text{O}(2\text{w}) \cdots \text{O}(24)$ 2.75 Å].

Отметим, что в структуре безводного $\text{K}_3[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ также образуются кати-

онные прослойки. В структуре $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в межслоевом пространстве находятся однозарядные катионы NpO_2^+ , K^+ и гидроксония H_5O_2^+ . Катион-катионное взаимодействие между нептуноильными группами в межслоевом пространстве и в слое стягивает слои в структуре.

Таким образом, исследовано строение нового смешанно-катионного соединения $\text{Li}_2\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{MoO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$. При частичной замене катионов Na^+ на катионы Li^+ сохраняется основной структурный мотив – анионные слои, наиболее характерные для молибдатных комплексов с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ с катионами Na^+ и K^+ во внешней сфере. Изменяется только строение анионного слоя и в межслоевом пространстве образуются изолированные цепочки из КП атомов Li и Na.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № ААА-А-18-118040590105-4) и Программой Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С.304.
2. Григорьев М.С., Батурич Н.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Координационная химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
3. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 417.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А. М., Буданцева Н.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 5. С. 7.
5. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Батурич Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.
6. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 2. С. 103.
7. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. Sect. A. 1968. Vol. 24, N 3. P. 351.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
9. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1, P. 3.
10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. Т. 1. 408 с.

СТРОЕНИЕ ТЕТРАХЛОРОУРАНИЛАТОВ ТРИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ И ТРИЭТИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ

© 2021 г. Л. Б. СЕРЕЖКИНА^{а, *}, М. С. ГРИГОРЬЕВ^б, Е. Ф. РОГАЛЕВА^а, В. Н. СЕРЕЖКИН^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Получена 06.10.2020, после доработки 30.10.2020, принята к публикации 10.11.2021

Осуществлены синтез, ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование новых хлорсодержащих комплексов уранила $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (**I**) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (**II**). Урансодержащими группами в структурах **I** и **II** являются комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$, принадлежащие к кристаллохимической группе AM_4^1 ($A = UO_2^{2+}$, $M^1 = Cl^-$), которые в **II** сосуществуют с одноядерными комплексами $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$, имеющими кристаллохимическую формулу $AB^0M_2^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^0 = NO_3^-$, $M^1 = Cl^-$). С помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле рассмотрены особенности межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов **I** и **II**.

Ключевые слова: уранил, хлороуранилаты, молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831121040043

Как известно, связи $U^{VI}-Cl$ менее прочные, чем связи $U^{VI}-O$ [1]. Поэтому получить гетеролигандные комплексы $U(VI)$, содержащие в своем составе одновременно хлорид- и дикарбоксилат-ионы, удастся сравнительно редко. Известными примерами таких комплексов могут служить $[(UO_2)_2(mal)(Cl)_2(DMA)_4]$, где mal^{2-} – малонат-ион, DMA – диметилацетамид [2], и $[(UO_2)_2(suc)(Cl)_6]^{4+}$, где suc^{2-} – сукцинат-ион [3]. Однако чаще всего в структурах кристаллов хлорид-ионы в присутствии дикарбоксилат-ионов находятся во внешней координационной сфере комплексов $U(VI)$ [4, 5] или же входят в состав сравнительно устойчивых квазиоктаэдрических комплексных анионов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ [6]. Именно с последней ситуацией мы столкнулись при попытках получить катионсодержащие хлоромалонатные или хлоросукцинатные комплексы уранила, поскольку вариация соотношения или концентрации хлорид и карбоксилат-ионов, так же как изменение pH использованных растворов, не позволили

решить поставленную задачу. Результаты анализа полученных продуктов свидетельствуют об образовании хлорсодержащих кристаллических фаз, не имеющих в своем составе карбоксилат-ионов. Поэтому целью данной работы явились идентификация и исследование строения кристаллов впервые полученных соединений уранила: $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (**I**) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (**II**), где $C_{10}H_{16}N^+$ – триметилбензиламмоний, а $C_{13}H_{22}N^+$ – триэтилбензиламмоний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов I. К водному раствору янтарной кислоты (0.12 г, 1.05 ммоль в 6 мл воды) добавляли водный раствор хлорида триметилбензиламмония (2.1 г, 14 ммоль в 6 мл воды) и оксид урана(VI) (0.1 г, 0.35 ммоль) и нагревали на кипящей водяной бане до полного растворения реагентов. К полученному раствору добавляли несколько

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (II)

Параметр	I	II
Сингония, пространственная группа, Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Ромбическая, $Pbca$, 4
a , Å	14.6485(11)	14.8642(5)
b , Å	12.5722(8)	12.6508(4)
c , Å	13.6728(9)	16.6149(6)
β , град	91.168(4)	90
V , Å ³	2517.5(3)	3124.33(18)
D_x , г/см ³	1.879	1.750
μ , мм ⁻¹	6.890	5.490
T , К	100(2)	100(2)
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.24×0.20×0.18	0.42×0.32×0.28
θ_{max} , град	29.993	34.999
Область h, k, l	$-20 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 18$	$-22 \leq h \leq 23, -20 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 26$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	31644/7161, 0.0321/5064	59593/6863, 0.0415/3818
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	265	197
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0102P)^2 + 0.9559P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0116P)^2 + 2.9216P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R(F)$, $wR(F^2)$, $I > 2\sigma(I)$	0.0209, 0.0385	0.0204, 0.0369
$R(F)$, $wR(F^2)$, все отражения	0.0388, 0.0430	0.0453, 0.0573
S	1.018	0.984
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e/Å ³	0.510/-0.979	1.038/-1.033

капель соляной кислоты до pH 1. Мольное соотношение исходных реагентов составляло 3 : 40 : 1. Через шесть дней выделились гигроскопичные желтые кристаллы состава $(C_{10}H_{16}N)_2UO_2Cl_4$ (найдено, %: U 31.9; вычислено, %: U 33.43), выход 59%. Содержание урана определяли по методике, описанной в работе [7].

Синтез кристаллов II. В качестве исходных реагентов для синтеза были взяты нитрат уранила, малоновая кислота, хлорид триэтилбензиламмония и соляная кислота. К водному раствору нитрата уранила (0.2 г, 0.4 ммоль в 4 мл воды) добавляли хлорид триэтилбензиламмония (0.55 г, 2.4 ммоль в 4 мл воды) и малоновую кислоту (0.02 г, 0.2 ммоль в 4 мл воды). pH раствора был равен 3. Мольное соотношение исходных веществ составляло 1 : 6 : 0.5. Через три дня выделялись кристаллы, которые по данным

химического и рентгеноструктурного анализа представляли собой тригидрат малоната уранила. После добавления к маточному раствору по 3 капли соляной кислоты и этанола примерно через 2–3 дня формировались зеленовато-желтые кристаллы состава $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (найдено, %: U 28.6; вычислено, %: U 28.94), выход 32%.

ИК спектроскопия. ИК спектры исследуемых веществ были сняты на Фурье-спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹. Способ приготовления образцов (в виде таблеток с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле) не влиял на положение полос поглощения в спектре.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены

Таблица 2. Основные геометрические параметры КП атомов U(VI) в структурах $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (**I**) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (**II**)

Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%^a$	Угол	$\omega, \text{град}$
I				
Тетрагональная бипирамида UO_2Cl_4				
U1–O1 (×2)	1.7713(15)	24.23	O1U1O1	180.0
U1–Cl1 (×2)	2.6546(5)	12.66	Cl1U1Cl2 (×2)	87.866(17)
U1–Cl2 (×2)	2.6809(6)	12.40	Cl2U1Cl1 (×2)	92.135(17)
U2–O2 (×2)	1.7714(16)	24.44	O2U2O2	180.0
U2–Cl3 (×2)	2.6763(6)	12.69	Cl3U1Cl4 (×2)	88.404(18)
U2–Cl4 (×2)	2.6757(6)	12.69	Cl4U1Cl3 (×2)	91.595(18)
II				
Тетрагональная бипирамида UO_2Cl_4				
U1–O1 (×2)	1.7666(13)	22.71	O1U1O1	180.0
U1–Cl1 (×2)	2.7174(5)	12.37	Cl2U1Cl1 (×2)	90.29(9)
U1–Cl2 (×2)	2.636(2)	13.04	Cl1U1Cl2 (×2)	89.71(9)
Гексагональная бипирамида UO_6Cl_2				
U1–O1 (×2)	1.7666(13)	22.71	O1U1O1	180.0
U1–O2 (×2)	2.507(3)	9.55	O2U1O3 (×2)	50.17(10)
U1–O3 (×2)	2.551(3)	9.09	O2U1Cl1 (×2)	64.29(7)
U1–Cl1 (×2)	2.7174(5)	12.37	O3U1Cl1 (×2)	66.01(7)

^a Здесь и далее Ω – телесный угол (выражен в процентах от 4π ср), под которым общая грань полиэдров Вороного–Дирихле соседних атомов видна из ядра любого из них.

по всему массиву данных [8]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [9]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [10]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [11]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Кристаллы **II** имеют валовый состав $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2(NO_3)Cl_3]$, поэтому из-за centrosymmetrichности позиций атомов U можно было предполагать, что в структуре вещества комплексные анионы $[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-}$ с вероятностью 50% имеют две диаметрально противоположных ориентации. Однако при наличии таких разупорядоченных комплексов, в которых максимальный угол Cl–U–Cl обычно составляет от 166 до 170°, позиция атомов Cl1 в структуре должна быть раздвоенной с расщеплением более 0.5 Å, чего не наблюдается. Кроме того, эллипсоид температурных смещений атома Cl1 в структуре **II** имеет размеры, близкие к размерам эллипсоида атома Cl2 и четырех ато-

мов хлора в структуре **I**. Поэтому имеющиеся данные позволяют с уверенностью утверждать, что в структуре присутствуют два разных centrosymmetrichных аниона ($[UO_2Cl_4]^{2-}$ и $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$), статистически занимающих одну и ту же позицию, а не разупорядоченный по ориентации анион $[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-}$.

В структуре **II** фрагменты UO_2Cl_2 статистически размещающихся комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ и $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ совпадают, но при этом два других хлорид-иона первого комплекса во втором случае замещены нитрат-ионами. Уточнение заселенности позиций анионов Cl^- и NO_3^- дало величину, очень близкую к 0.5 (соответственно 0.516(3) и 0.484(3)), поэтому при итоговом уточнении была использована фиксированная заселенность 0.5. Атомы водорода органических катионов размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}}(C)$ для групп CH и CH_2 и $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экр}}(C)$ для групп CH_3 . Отметим также, что статистическое размещение урансодержащих комплексных анионов в **II** не

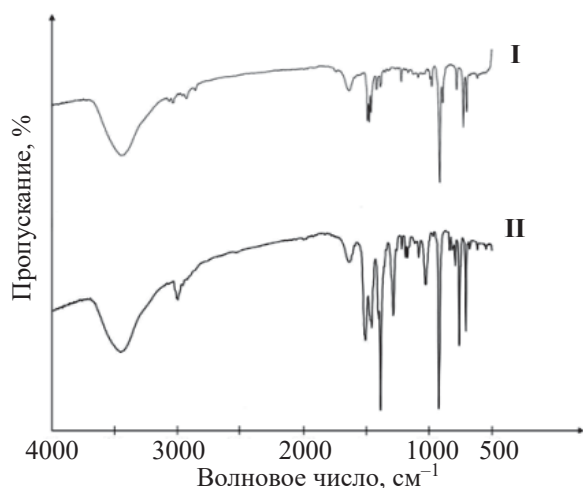


Рис. 1. ИК спектры $(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I) и $(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (II).

влияет на позиции атомов, входящих в состав катионов триэтилбензиламмония.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры полиэдров атомов урана – в табл. 2. Координационные числа (КЧ) всех атомов рассчитывали по методу пересекающихся сфер [12]. Координаты атомов и величины температурных параметров в структурах I и II депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2033836 и 2033837.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры комплексов содержат характеристические полосы, отвечающие колебаниям ионов уранила, а также нитрат-ионов и катионов триэтилбензиламмония (ТЭБА) (спектр II) и триметилбензиламмония (ТМБА) (спектр I). Отнесение полос поглощения в ИК спектрах (рис. 1), проведенное в соответствии с работами [13, 14], представлено в табл. 3. Антисимметричное валентное колебание уранильной группы наблюдается при 913, 889 (I) и 922 (II) cm^{-1} . Валентные колебания $\nu(CH)$ в спектрах I и II проявляются в интервале 3030–2925 cm^{-1} . Из-за близости значений полос отнести их однозначно к $\nu(CH_3)$ или $\nu(CH_2)$ сложно, хотя, как правило, частоты валентных колебаний метильной группы выше, чем метиленовой. Большое число узких полос поглощения в области деформационных колебаний $\delta(CH_3)$, $\delta(CH_2)$ и $\delta(CH)$ обусловлено, по-видимому, участием катионов ТМБА и ТЭБА в водородных связях. Антисимметричному валентному и деформационному колебаниям нитрат-иона отвечают поглощения при 1384 и 836 cm^{-1} соответственно.

В структуре I присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома урана, координационные полиэдры (КП) которых представляют собой тетрагональные бипирамиды состава UO_2Cl_4 с атомами кислорода ионов уранила в аксиальных позициях. Оба атома U расположены в центрах инверсии и поэтому ионы UO_2^{2+} имеют симметричное

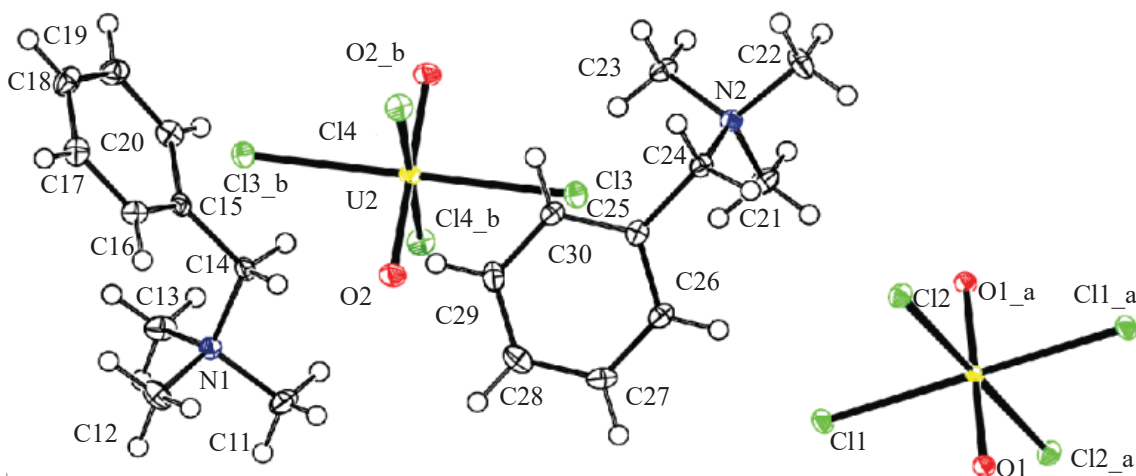


Рис. 2. Структурные единицы кристаллов I.

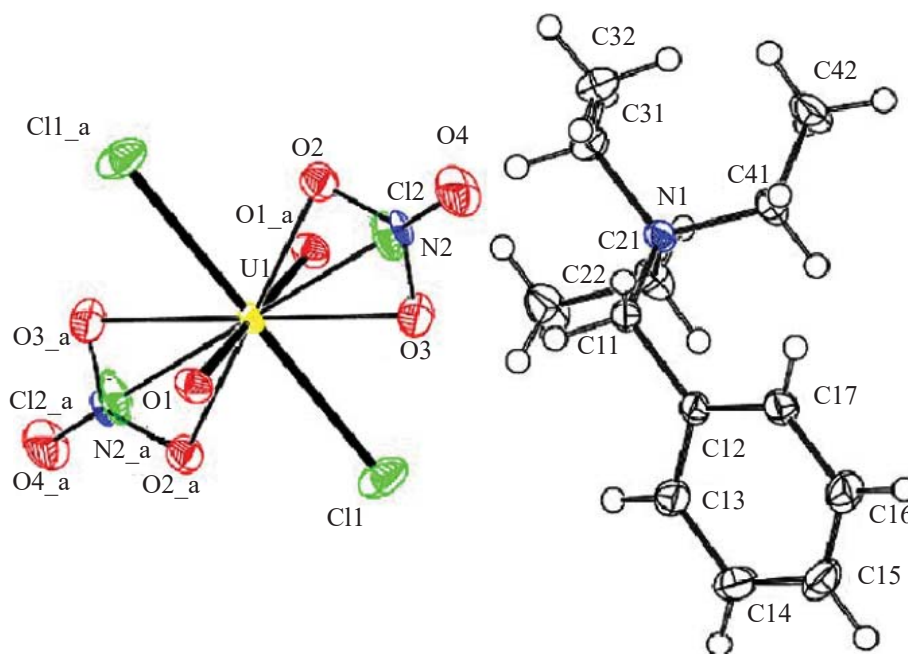


Рис. 3. Структурные единицы кристаллов II.

и линейное строение. Четыре атома Cl лежат в экваториальной плоскости КП урана и играют роль монодентатных концевых лигандов (тип координации M^1). Типы координации лигандов и кристаллохимические формулы записаны согласно методике [15]. Урансодержащими структурными единицами кристаллов I являются одноподъядерные комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (рис. 2), принадлежащие к кристаллохимической группе AM_4^1 ($A = UO_2^{2+}$, $M^1 = Cl^-$) комплексов уранила, которые связаны в каркас за счет совокупности межмолекулярных водородных связей и электростатических взаимодействий с внешнесферными катионами ТМВА. Объемы полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана, которые в I имеют форму тетрагональной призмы, почти совпадают (12.57 и 12.68 \AA^3 для U1 и U2) и хорошо согласуются со средним значением (12.6(2) \AA^3) для 97 комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ в структурах соединений U(VI), имеющих в базах [16, 17].

В структуре II все атомы урана кристаллографически эквивалентны и находятся в центрах инверсии. Как и в I, линейные ионы уранила в кристаллах II координируют в экваториальной плоскости четыре хлорид-иона (по два атома Cl(1) и Cl(2)), входящих в состав тетрагональных бипирамид $[UO_2Cl_4]^{2-}$. Важной особенностью кристаллов II является то,

что в половине комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ позиции Cl(2) с вероятностью 50% заняты нитрат-ионами (атомы N(2) и O(2)–O(4)) (рис. 3). В отличие от монодентатных хлорид-ионов по отношению к ионам уранила нитрат-ионы играют характерную для них роль бидентатных лигандов B^{01} [18, 19]. Поэтому в результате указанного замещения тетрагональные бипирамиды $[UO_2Cl_4]^{2-}$ превращаются в центро-

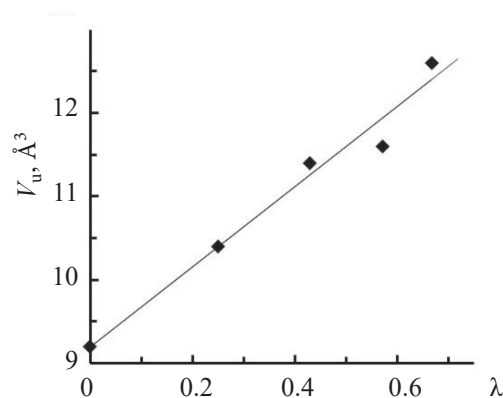


Рис. 4. Зависимость объема ПВД (V_U) атомов U(VI) в комплексах UO_bCl_c от λ , где $\lambda = c/(b+c)$. Учтены данные для КП UO_2Cl_4 , UO_3Cl_4 , UO_4Cl_3 , UO_6Cl_2 и UO_n ($6 \leq n \leq 9$), их значения V_U указаны в тексте. Линии регрессии отвечает уравнение $V_U = 9.2 + 4.8\lambda$, достоверность аппроксимации равна 0.97.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах I и II

$(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4]$ (I)		$(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4]_{0.5}[UO_2(NO_3)_2Cl_2]_{0.5}$ (II)	
Волновые числа, cm^{-1} ^a	Отнесение	Волновые числа, cm^{-1} ^a	Отнесение
3030 о.сл.	$\nu(CH_3), \nu(CH_2)$	2992 сл.	$\nu(CH_3), \nu(CH_2)$
2925 о.сл.		2953 о.сл.	
1485 ср.	$\delta(CH_3)$	1503 ср.	$\delta(CH_3)$
1472 ср.		1454 ср.	
1458 ср.	$\delta(CH_2)$	1384 с.	$\nu_{as}(NO_3^-)$
1413 сл.		1283 ср.	$\delta(CH_2)$
1383 сл.		1216 сл.	
1218 сл.		1185 сл.	
989 сл.	$\nu(CC)$	1171 сл.	
976 сл.	$\nu(CN)$	1081 сл.	$\nu(CC)$
913 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$	1025 ср.	$\nu(CN)$
889 ср.		922 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
777 ср.	$\delta(CH)$	836 сл.	$\delta(NO_3^-)$
724 ср.		816 сл.	$\delta(CH)$
700 ср.		792 сл.	
		759 ср.	
		708 ср.	

^a с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая.

симметричные гексагонально-бипирамидальные комплексы $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$, которые относятся к кристаллохимической группе $AB^{01}M_2^1$ ($A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = NO_3^-$, $M^1 = Cl^-$) и содержат КП UO_6Cl_2 . Длина связей U–Cl в структурах I и II (табл. 2) в пределах 2σ совпадает со средним значением 2.70(5) Å для комплексов уранила. Незначительные различия длины связей U–Cl вызваны особенностями невалентных взаимодействий с участием атомов хлора. Заметим, что по нашим данным II является первым соединением U(VI), в котором в экваториальной плоскости ионов уранила присутствуют ионы NO_3^- и Cl^- в соотношении 2 : 2, так как в известных нитрато-хлоридных комплексах уранила соотношение NO_3^- и Cl^- обычно равно 1 : 3 [20–23]. Все охарактеризованные комплексы $[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-}$ принадлежат к кристаллохимической группе $AB^{01}M_3^1$ и поэтому содержат атомы U(VI) с КП UO_4Cl_3 и КЧ 7, а не КП UO_6Cl_2 и КЧ 8, как в комплексах $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ структуры II.

В структуре II объем ПВД атомов урана (V_U) в комплексах $[UO_2Cl_4]^{2-}$ и $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ равен соответственно 12.66 и 10.37 Å³. Во избежание ошибок, вызванных статистическим размещением некоторых атомов (Cl, N и O) в кристаллах II, при расчете V_U учитывали два предельных варианта структуры. В одном варианте (IIa) считали, что все атомы U образуют комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$, а в другом (IIb) – только комплексы $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$. Для сравнения заметим, что в семи комплексах $[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-}$ [20–23] среднее значение $V_U = 11.4(1)$ Å³. В ряду комплексов с КП UO_2Cl_4 , UO_4Cl_3 и UO_6Cl_2 для атомов U(VI) с КЧ 6, 7 и 8, величина V_U (соответственно ≈ 12.6 , 11.4 и 10.4 Å³) уменьшается с ростом КЧ, приближаясь к величине 9.2(2) Å³ [24], характерной для КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9. Отметим также, что для атомов U(VI) с КЧ 7 известны и КП UO_3Cl_4 , которые реализуются в структуре UO_2Cl_2 [25, 26], в которой V_U составляет 11.6 Å³. В UO_2Cl_2 все атомы Cl являются мостиковыми лигандами M^2 , а дополнительный атом кислорода в координацион-

Таблица 4. Основные параметры межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов^a

Контакты A/Z	$(C_{10}H_{16}N)_2[UO_2Cl_4] (I)$			$(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2Cl_4] (IIa)$			$(C_{13}H_{22}N)_2[UO_2(NO_3)_2Cl_2] (IIb)$					
	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
H/H	166	2.43–4.33	251.53	37.2	226	2.07–4.64	341.48	43.9	206	2.07–4.64	297.80	37.5
H/C	104	2.70–4.12	61.67	9.1	100	2.75–4.66	76.15	9.8	100	2.75–4.66	71.70	9.0
C/C	24	3.42–4.00	10.19	1.5	–	–	–	–	–	–	–	–
H/N	–	–	–	–	–	–	–	–	24	2.84–3.62	17.37	2.2
C/N	–	–	–	–	–	–	–	–	8	3.49–3.53	0.42	0.1
H/O	40	2.38–4.57	91.33	13.5	36	2.85–3.46	91.45	11.8	148	2.36–4.20	289.16	36.4
C/O	6	3.35–4.00	1.23	0.2	–	–	–	–	16	3.06–3.67	9.34	1.2
H/Cl	112	2.74–4.69	257.81	38.2	124	2.78–4.38	266.34	34.3	56	2.78–4.01	107.60	13.6
C/Cl	10	3.60–4.50	0.98	0.1	8	3.60–3.61	1.71	0.2	–	–	–	–
Cl/Cl	2	4.62	0.04	<0.1	–	–	–	–	–	–	–	–
H/U	10	3.56–3.82	0.82	0.1	8	3.78–3.95	0.15	<0.1	–	–	–	–
сумма	474	2.38–4.69	675.59	100.0	502	2.07–4.66	777.28	100.0	558	2.07–4.66	793.39	100.0

^a k_{AZ} – общее число всех граней с рангом $RT = 0$; d – диапазон соответствующих межмолекулярных расстояний A–Z; S_{AZ} – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра ${}^0S = \sum S_{AZ}$ молекулярного ПВД.

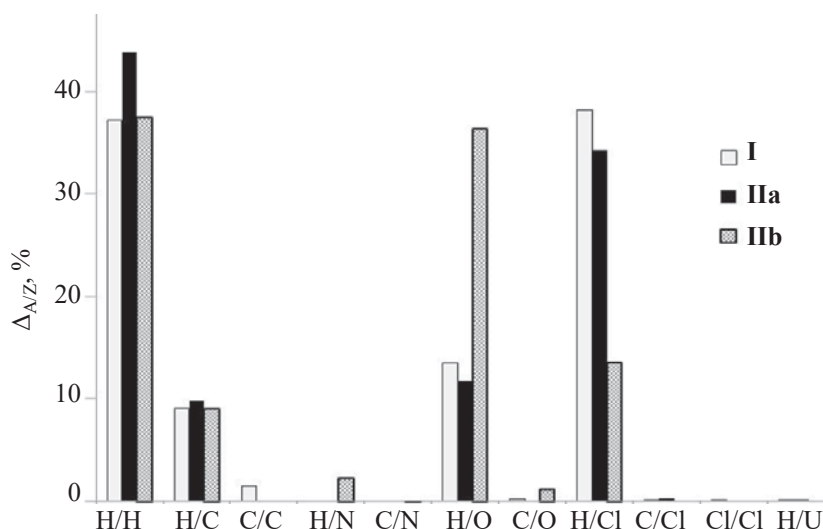


Рис. 5. Гистограмма со значениями парциальных вкладов ($\Delta_{A/Z}$, %) для межмолекулярных контактов в структурах кристаллов **I**, **IIa** и **IIb**.

ной сфере U(VI) появляется за счет катион-катионного взаимодействия между ионами уранила [27].

По аналогии с КП $U^{VI}O_bN_c$ [28] состав упомянутых выше КП можно описать общей формулой UO_bCl_c . Регрессионный анализ показал, что для пяти разных комплексов UO_bCl_c объем ПВД атомов U(VI) линейно увеличивается с ростом параметра $\lambda = c/(b + c)$, который характеризует относительное содержание атомов Cl в координационной сфере (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдается и для гетеролигандных комплексов UO_bN_c [28]. Эти факты дают основание считать, что увеличение объема ПВД атомов U(VI) в гетеролигандных комплексах UO_bX_c является следствием существенного увеличения длины связей U–X (X = N или Cl) по сравнению со связями U–O. В частности, в обсуждаемых соединениях **I** и **II** среднее $d(U-Cl) = 2.68(3)$ Å, а $d(U-O_{эkv})$ равно $2.53(3)$ Å.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в структуре **I** проводили с помощью метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ММПВД) [29–31], который учитывает все возможные межатомные контакты A/Z, а не только те, которые принято считать важными. Поскольку в **I** и **II** присутствуют атомы 6 элементов, то в структурах кристаллов теоретически возможен 21 тип контактов, различающихся природой атомов A и Z. Так как ММПВД не пригоден для соединений со статисти-

ческим размещением атомов, то для кристаллов **II** учитывали два уже упомянутых выше предельных варианта структуры, в которых все атомы U образуют химически идентичные комплексы $[UO_2Cl_4]^{2-}$ (вариант **IIa**) или $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$ (вариант **IIb**). Согласно полученным данным, в структурах **I**, **IIa** и **IIb** реализуются межмолекулярные взаимодействия соответственно 9, 6 и 7 возможных типов, причем во всех случаях одновременно встречаются только четыре типа контактов: H/H, H/C, H/O и H/Cl (табл. 4, рис. 5). Именно эти взаимодействия, на которые в каждой структуре в сумме приходится более 96% общей площади граней молекулярных ПВД (0S), вносят основной вклад в связывание комплексных групп. Парциальные вклады всех остальных обнаруженных типов невалентных контактов (C/C, H/N, C/N, C/O, C/Cl, Cl/Cl и H/U, табл. 4) в сумме не превышают 4%.

Характеристики межмолекулярных взаимодействий для однотипных по стехиометрическому составу структур $R_2[UO_2Cl_4]$ (**I** и **IIa**, табл. 4, рис. 5) в целом похожи. Имеющиеся различия вызваны изменением мольной доли (δ) атомов в комплексах из-за различающегося состава катионов R^+ : ТМБА (**I**) и ТЭБА (**IIa**). Так, в **IIa** величина δ для атомов водорода увеличена (на $\approx 3.2\%$), а δ для Cl понижена (на $\approx 1.5\%$) по сравнению с **I**, при этом для остальных элементов различие δ не превышает 0.7%. Именно

поэтому парциальный вклад дисперсионных взаимодействий Н/Н в структуре **IIa** значительно выше ($\approx 44\%$), чем в **I** ($\approx 37\%$), тогда как вклад водородных связей Н/Сl в **IIa**, наоборот, заметно понижен ($\approx 34\%$) по сравнению с **I** ($\approx 38\%$).

Еще более отчетливо влияние состава соединений на особенности межмолекулярных взаимодействий проявляется для пары **IIa** и **IIb**, которым отвечают соответственно валовые формулы $C_{26}H_{44}Cl_4N_2O_2U$ и $C_{26}H_{44}Cl_2N_4O_8U$. В **IIb** по сравнению с **IIa** значение δ наиболее значительно (на $\approx 7.1\%$) увеличено для атомов О и понижено (на 2.7%) для атомов Н и Сl, тогда как для остальных элементов различие δ не превышает 1.6% . Поэтому неудивительно, что водородные связи Н/О в структуре **IIb** вносят в связывание значительно более высокий парциальный вклад ($\Delta_{H/O} \approx 36\%$), чем в **IIa** ($\approx 12\%$), в то время как вклад водородных связей Н/Сl в **IIb** ($\Delta_{H/Cl} \approx 14\%$), наоборот, существенно понижен по сравнению с **IIa** ($\approx 34\%$). Другими словами, замещение половины ионов Cl^- всех комплексов $[UO_2Cl_4]^{2-}$ в **IIa** на нитрат-ионы в **IIb**, по существу, приводит к замене большинства водородных связей Н/Сl на водородные связи Н/О (рис. 5). Важнейшим межмолекулярным водородным связям в **I** и **II** (по классификации [32] они являются слабыми по силе) отвечают углы $C-H \cdots X > 130^\circ$ ($X = O$ или Cl). Граням ПВД, которые эквивалентны контактам $H \cdots X$ в таких связях, соответствуют телесные углы $> 10\%$ от 4π ср и межатомные расстояния в диапазонах $2.36-2.88$ ($X = O$) и $2.74-2.94$ Å ($X = Cl$).

Отметим, что присутствующие в структуре **II** урансодержащие комплексы формально можно рассматривать как результат диспропорционирования по схеме $2[UO_2(NO_3)Cl_3]^{2-} \rightarrow [UO_2Cl_4]^{2-} + [UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$. Реальная структура **II** является суперпозицией двух предельных вариантов **IIa** (с комплексами $[UO_2Cl_4]^{2-}$) и **IIb** (с комплексами $[UO_2(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$), характеристики которых указаны в табл. 4 и на рис. 5. Имеющиеся данные позволяют предположить, что сосуществование в кристаллах **II** двух продуктов диспропорционирования нитратно-трихлоридного комплекса вызвано природой внешнесферного катиона – триэтилбензиламмония, который при неизменной геометрии способен образовать систему энергетически выгодных водородных связей как с хлорид-

(структура **IIa**), так и с нитрат-ионами (структура **IIb**), входящими в состав комплексов уранила.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N АААА-А18-118040590105-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morss Eds L.R., Edels tein N.M., Fuger J., Katz J.J.* The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Springer, 2006.
<https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>
2. *Medvedkov Ya.A., Grigor'ev M.S., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 3. P. 338.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618030154>
3. *Mihalcea I., Falaise C., Volkringer C., Henry N., Loiseau T.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 44. N 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.040>
4. *Zhang Y., Collison D., Livens F.R., Helliwell M., Eccles H., Tinker N.* // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00041-3)
5. *Zhang Y., Collison D., Livens F.R., Helliwell M., Heatley F., Powell A.K., Wocadlo S., Eccles H.* // Polyhedron. 2002. Vol. 21, N 1. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00965-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00965-2)
6. *Falaise C., Volkringer C., Hennig C., Loiseau T.* // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21, N 46. P. 16654.
<https://doi.org/10.1002/chem.201502207>
7. *Сережкина Л.Б., Кучумова Н.В., Сereжкин В.Н.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 6. С. 31.
8. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2007.
9. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2008.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>

11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. *Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, N 12. P. 1871.
13. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
14. *Sharma R.P., Bala R., Sharma R., Vermani B.K., Gill D.S., Venugopalan P.* // J. Coord. Chem. 2005. Vol. 58, N 4. P. 309.
<https://doi.org/10.1080/00958970512331325557>
15. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
16. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2019.
17. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2019.
18. *Serezhkin V.N.* Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds S.V. Krivovichev, P.C Burns, I.G. Tananaev. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
19. *Морозов И.В., Сережкин В.Н., Троянов С.И.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 3. С. 429.
20. *Indira A., Sridhar M.A., Qayyas N.N.A., Prasad J.S., Robinson W.T.* // Z. Kristallogr. 1994. Vol. 209, N 11. P. 916.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.11.916>
21. *Cocalia V., Smiglak M., Kelley S.P., Shamshina J.L., Gurau G., Rogers R.D.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 2010, N 18. P. 2760.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201000162>
22. *Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Krivovichev S.V.* // Z. Naturforsch. B. 2011. Vol. 66, N 2. P. 107.
<https://doi.org/10.1515/znb-2011-0206>
23. *Andrews M.B., Cahill C.L.* // Crystengcomm. 2013. Vol. 15, N 16. P. 3082.
<https://doi.org/10.1039/C2CE26561C>
24. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Appl. Solid State Chem. 2018. N 2. P. 2.
<https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>
25. *Debets P.C.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1968. Vol. 24, N 3. P. 400.
<https://doi.org/10.1107/S056774086800244X>
26. *Taylor J.C., Wilson P.W.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1973. Vol. 29, N 5. P. 1073.
<https://doi.org/10.1107/S0567740873003882>
27. *Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Radiochemistry. 2014. Vol. 56, N 2. P. 115.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214020015>
28. *Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B.* // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, N 2. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S106636221302001X>
29. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B.* // Crystallogr. Rep. 2012. Vol. 57, N 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>
30. *Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Crystallogr. Rep. 2010. Vol. 55, N 4. P. 554. <https://doi.org/10.1134/S1063774510040048>
31. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2020. Vol. 20. P. 1997.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>
32. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. Vol. 41, N 1. P. 48.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА СУКЦИНАТА УРАНИЛА С ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И НОВОГО ПОЛИМОРФА МОНОГИДРАТА СУКЦИНАТА УРАНИЛА

© 2021 г. В. Н. Сerezжкин^{а, *}, М. С. Григорьев^б, Е. Ф. Рогалева^а, Л. Б. Сerezжкина^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 08.12.2020, после доработки 17.02.2021, принята к публикации 24.02.2021

Осуществлены синтез, ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ (**I**) и новой модификации $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**II**), где $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ – сукцинат-ионы, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – изоникотиновая кислота. Структура **I** образована цепями, в которых сукцинат-ионы играют роль мостиковых лигандов Q^{02} и B^2 , а молекулы изоникотиновой кислоты, находящиеся в виде цвиттер-иона, являются монодентатными лигандами M^1 . Цепям **I** отвечает кристаллохимическая формула $\text{AQ}_{0,5}\text{B}_{0,5}^2\text{M}^1$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, Q^{02} и $\text{B}^2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. С позиций правила 18 электронов в соединениях уранила объяснены причины изменения типа координации половины сукцинат-ионов в **I** от характерного Q^{02} до редкого B^2 . Структуре **II**, как и двум уже известным модификациям, соответствует кристаллохимическая формула AQ^4M^1 , где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{H}_2\text{O}$. На примере полиморфов моногидрата сукцината уранила выяснено, что подобно полиморфам кремнезема химически идентичные 3D уранилсодержащие каркасы могут различаться как топологией (реконструктивные изомеры), так и симметрией каркаса (деформационные изомеры). Установлено, что новая γ -форма **II** в области ≈ 180 К обратимо превращается в уже известную низкотемпературную β -модификацию. С помощью полиэдров Вороного–Дирихле показано, что имеющиеся данные для четвертого полиморфа $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, зарегистрированного в CSD как {SUCCUR02}, являются ошибочными.

Ключевые слова: уранил, сукцинаты, полиморфизм, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0033831121040055

ВВЕДЕНИЕ

Сукцинатсодержащие соединения U(VI) относятся к классу уранорганических координационных полимеров, которые сравнительно активно изучаются в последние десятилетия [1–11]. Недавно было установлено, что сукцинат-ионы ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} = \text{suc}^{2-}$), которые принадлежат к гомологическому ряду дианионов $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2]^{2-}$ алифатических дикарбоновых кислот, могут проявлять 10 топологически разных типов координации к атомам f -металлов [12]. Имеющиеся данные свидетель-

ствуют о том, что даже при одинаковом отношении $\text{suc}^{2-} : \text{UO}_2^{2+}$ возникающие полимеры из-за топологической изомерии могут различаться размерностью (1D, 2D или 3D) и строением образующихся уранилсукцинатных комплексов. Выяснилось также, что в некоторых системах $\text{UO}_2(\text{suc})-\text{L}-\text{H}_2\text{O}$, где L – электронейтральный азотсодержащий лиганд (в частности, карбамид [10] или N,N-диэтилацетамид [11]), в структуре образующихся кристаллов состава $\text{UO}_2(\text{suc}) \cdot n\text{L}$ (без учета кристаллизационных молекул воды) сосуществуют два типа комплексов U(VI), образование которых можно рассматривать

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **I** и **II**

Параметр	I	II
Химическая формула	UO ₂ (C ₄ H ₄ O ₄)(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂	UO ₂ (C ₄ H ₄ O ₄)(H ₂ O)
Сингония, пространственная группа, <i>Z</i>	Триклинная, <i>P</i> -1, 2	Ромбическая, <i>Pnna</i> , 4
<i>a</i> , Å	7.5962(2)	9.4997(6)
<i>b</i> , Å	9.7100(3)	10.8501(6)
<i>c</i> , Å	13.3907(4)	7.5846(4)
α , град	103.813(2)	90.0
β , град	94.898(2)	90.0
γ , град	108.853(2)	90.0
<i>V</i> , Å ³	893.36(5)	781.77(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.351	3.434
μ , мм ⁻¹	9.147	20.762
<i>T</i> , К	296(2)	296(2)
Излучение, λ , Å		MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.18 × 0.16 × 0.12	0.10 × 0.08 × 0.06
θ_{\max} , град	30.000	34.994
Область <i>h, k, l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} /с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	26280/17597, 0.0335/15843	14480/1721, 0.0280/1155
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	
Число уточняемых параметров	263	59
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0205P)^2 + 0.4545P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0124P)^2 + 0.7484P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:		
<i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0519	0.0292
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0260	0.0154
<i>S</i>	1.048	1.009
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, е/Å ³	1.458/-0.909	0.746/-1.657

как результат диспропорционирования по схеме $3\text{UO}_2(\text{suc}) \cdot n\text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})_x]^{2+} + [(\text{UO}_2)_2(\text{suc})_3]^{2-} + (3n - x)\text{L}$.

В процессе исследования фазовых равновесий в системе UO₂(suc)–L–H₂O, где L – пиридин-4-карбоновая (изоникотиновая – C₆H₅NO₂) кислота, нами были впервые получены кристаллы UO₂(C₄H₄O₄)(C₆H₅NO₂)₂ (**I**), исследованию строения которых посвящена данная работа. Одновременно в работе приведены характеристики новой модификации UO₂(C₄H₄O₄)(H₂O) (**II**), кристаллы которой были

получены в одном из экспериментов при попытке синтеза гетеролигандного сукцината-оксалатного комплекса уранила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов **I**. Изоникотиновую кислоту C₆H₅NO₂ (0.26 г, 2.11 ммоль) растворяли в 50 мл дистиллированной воды и приливали к горячему раствору янтарной кислоты (0.25 г, 2.11 ммоль в 6 мл воды). Затем добавляли оксид урана(VI) (0.20 г,

Таблица 2. Основные геометрические параметры КП атомов U(VI)

Связь	<i>d</i> , Å	Ω, % ^a	Угол	ω, град
[UO ₂ (suc)(C ₆ H ₅ NO ₂) ₂] (I)				
Пентагональная бипирамида UO ₇				
U1–O1	1.766(3)	21.32	O1U1O2	178.13(15)
U1–O2	1.763(3)	21.69	O3U1O4	52.50(8)
U1–O3	2.473(3)	9.63	O3U1O7	78.01(10)
U1–O4	2.454(3)	9.40	O4U1O9	71.27(9)
U1–O5	2.276(3)	13.19	O5U1O7	81.38(11)
U1–O7	2.310(3)	13.10	O5U1O9	77.28(10)
U1–O9	2.367(3)	11.66		
[UO ₂ (suc)(H ₂ O)] (II)				
Пентагональная бипирамида UO ₇				
U1–O1	1.761(2) (×2)	21.73	O1U1O1	179.00(13)
U1–O2	2.391(2) (×2)	11.38	O3U1O2	71.90(6) (×2)
U1–O3	2.385(2) (×2)	11.46	O2U1O2	74.04(9)
U1–O1w	2.441(3)	10.87	O3U1O4	71.09(4) (×2)

^aΩ – телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π ср), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

0.70 ммоль) и нагревали полученную смесь на кипящей водяной бане до полного растворения. Исходное мольное соотношение реагентов составляло 3 : 3 : 1, pH раствора был равен 4. Через 7–9 дней выделялись игольчатые монокристаллы желтого цвета состава UO₂(suc)(C₆H₅NO₂)₂ (найдено, %: U 37.00; вычислено, %: U 37.66), выход 49%.

Синтез кристаллов II. К смеси оксида урана(VI) (0.20 г, 0.70 ммоль), янтарной кислоты (0.17 г, 1.40 ммоль), щавелевой кислоты (0.06 г, 0.70 ммоль) и гидрохлорида гидроксилamina NH₂OH·HCl (0.02 г, 0.35 ммоль) добавляли 8 мл дистиллированной воды и 2 мл ацетонитрила. Полученную суспензию помещали в автоклав на 30 ч при температуре 140°C. Мольное соотношение исходных веществ составляло 1 : 2 : 1 : 0.5. В результате были получены кристаллы желтого цвета состава UO₂(suc)(H₂O) (найдено, %: U 59.29; вычислено, %: U 58.91), выход 52%.

ИК спектроскопия. ИК спектры исследуемых веществ в виде таблеток с KBr были сняты на Фу-

рье-спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Каппа Арех II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [13]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ TWINABS [14] для I и SADABS [15] для II. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [17]) по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Структура I определена с использованием двойникового кристалла; вклад второго домена, повернутого относительно первого на 180° вокруг направления [001], составил 0.5375(4).

Атомы водорода групп CH₂, CH и NH размещены в геометрически вычисленных позициях с U_H = 1.2U_{экр}(N, C). Атом водорода молекулы воды в структуре II локализован из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнен с

Таблица 3. Предположительное отнесение полос поглощения в ИК спектрах $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ (I) и $[\text{UO}_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})]$ (II)

I		II	
Волновое число, см^{-1} ^a	Отнесение ^б	Волновое число, см^{-1} ^a	Отнесение
3436 сл.	$\nu(\text{NH})$	3328 с., ш.	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3109 ср.	$\nu(\text{CH})_{\text{inic}}$	2961 сл.	$\nu(\text{CH}_2)$
3083 ср.	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{suc}}$	2943 с.	
3054 ср.			
1663 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{inic}}$	1620 – 1490 с., ш	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \delta(\text{H}_2\text{O})$
1638 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{suc}}$	1427 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}), \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$
1451 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{suc}}$	1393 с.	
1414 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{suc}}, \nu(\text{CC})_{\text{inic}}$	1384 с.	
1382 с.		1297 с.	$\nu(\text{CO}), \delta(\text{CH}_2)$
1348 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{suc}},$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})_{\text{inic}}$	1232 ср.	
1310 ср.	$\nu(\text{CO})_{\text{suc}}, \delta(\text{CH}_2)$	1190 с.	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$
1232 ср.		1109 сл.	
1209 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}, \delta(\text{CH}_2), \omega(\text{CH}_2)$	1072 сл.	
1140 ср.		995 ср.	$\nu(\text{CC})$
1076 ср.		973 ср.	
1057 ср.	$\delta(\text{CH})_{\text{ip}}$	949 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
1036 сл.		937 с.	
1001 ср.			
964 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}$	891 ср.	$\nu(\text{CC})$
936 ср.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	862 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
911 с.			
883 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{suc}}, \delta(\text{CH})_{\text{ip}}$	689 ср.	$\gamma(\text{COO})$
866 ср.			
856 ср.			
838 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$	670 ср.	$\omega(\text{CH}_2)$
803 ср.	$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$	594 ср.	$\rho(\text{CH}_2)$
769 с.			
683 с.	$\gamma(\text{COO})_{\text{suc}}, \delta(\text{CC})_{\text{oop}}$	565 ср.	$\delta(\text{CCC})$
549 ср.	$\delta(\text{CCC})_{\text{suc}}, \delta(\text{CC})_{\text{ring}}$		
528 сл.	$\delta_{\text{as}}(\text{COO})_{\text{inic}}$		

^a Интенсивность полос: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, ш. – широкая.

^б inic – изоникотиновая кислота, suc – сукцинат-ион. Колебания: δ_{ip} – деформационное плоскостное, δ_{oop} – деформационное внеплоскостное.

Таблица 4. Некоторые характеристики полиморфов [UO₂(suc)(H₂O)]^a

Форма	Пространственная группа	Параметры ячейки <i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>V_U</i> , Å ³	Ss(U)	КТТ	Рефкод
α	<i>Pbcn</i>	7.583(2); 9.491(3); 10.890(3)	783.8	9.12	C ₂	4 ⁵ 5 ²	SUCCUR
β ^b	<i>P2₁/n</i>	7.5720(5); 10.7786(8); 9.5090(6)	776.0	9.13	C ₁	4 ⁵ 5 ²	SUCCUR01
γ	<i>Pnna</i>	9.4997(6); 10.8501(6); 7.5846(4)	781.8	9.21	C ₂	4 ⁵ 5 ²	Данная работа
х	<i>Ama2</i>	10.8569(14); 9.5114(12); 7.5892(10)	783.7	11.76	C _s	3 ² 4 ⁵	SUCCUR02

^a*V* – объем элементарной ячейки; *V_U* – объем ПВД атома U; Ss(U) – симметрия позиции атома U; КТТ – комбинаторно-топологический тип ПВД атома U. В символе КТТ числа в строке указывают число вершин (или ребер) у грани, а надстрочные индексы указывают общее число таких граней.

^bДля β-модификации угол β = 90.773(5)°.

U_H = 1.5*U_{эkv}*(O) и ограничением расстояния O–H и угла H–O–H.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры полиэдров атомов урана – в табл. 2. Координационные числа (КЧ) всех атомов рассчитывали по методу пересекающихся сфер [18]. Координаты атомов и величины температурных параметров в структурах **I** и **II** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2044442 и 2044443.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектре **I** присутствуют полосы поглощения, соответствующие характеристическим колебаниям ионов UO₂²⁺ [19], suc²⁻ [20] и молекул изоникотиновой кислоты [21, 22] (табл. 3). Поскольку группы COO входят в состав как suc²⁻, так и молекул изоникотиновой кислоты, а области их поглощения в ИК диапазоне перекрываются, то разделить однозначно валентные колебания ν(COO) на отвечающие колебаниям C₄H₄O₄²⁻ и C₆H₅NO₂ не представляется возможным. Появление полосы ν(NH) при 3436 см⁻¹ обусловлено нахождением изоникотиновой кислоты в структуре **I** в виде цвиттер-иона. О координации молекул изоникотиновой кислоты через атом кислорода карбоксильной группы свидетельствует понижение частоты колебания ν(C=O) до 1663 см⁻¹ в спектре комплекса по сравнению с поглощением при 1712 см⁻¹ в ИК спектре свободной кислоты [21]. Антисимметричному валентному

колебанию иона уранила отвечает дублет при 911 и 936 см⁻¹.

ИК спектр **II** содержит полосы колебаний ионов UO₂²⁺, suc²⁻ и молекул воды в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 3). Антисимметричное валентное колебание иона уранила (ν_{as}) наблюдается в виде дублета при 949 и 937 см⁻¹.

В структуре **I** все атомы занимают общие позиции 2*i* с симметрией C₁ = 1. Координационным полиэдром (КП) единственного независимого атома урана является пентагональная бипирамида UO₇, на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO₂²⁺. Три экваториальных атома кислорода принадлежат двум кристаллографически разным сукцинат-анионам, один из которых проявляет тип координации Q⁰², а другой – B². Согласно работам [23–25], символы Q и B (первые буквы слов quadridentate и bidentate) характеризуют общую дентатность лигандов, которая для сукцинат-анионов в структуре **I** равна соответственно четырем и двум. Сукцинат-ионы типа Q⁰² связаны с каждым атомом урана бидентатно, поэтому надстрочная цифра 2, указывающая общее число таких атомов металла, стоит во второй позиции. Каждый сукцинат-ион типа B² тоже связывает два атома урана, но с каждым из них он связан монодентатно, поэтому цифра 2 стоит в первой позиции надстрочного символа. В результате в **I** сукцинат-ион B² использует для связывания с атомами урана только один из двух атомов кислорода каждой карбоксильной группы (рис. 1). При этом атом кислорода, связанный с ураном, находится на расстоянии *d*(U–O) = 2.276(3) Å, тогда как для некоординированного атома кислорода той же карбоксильной группы

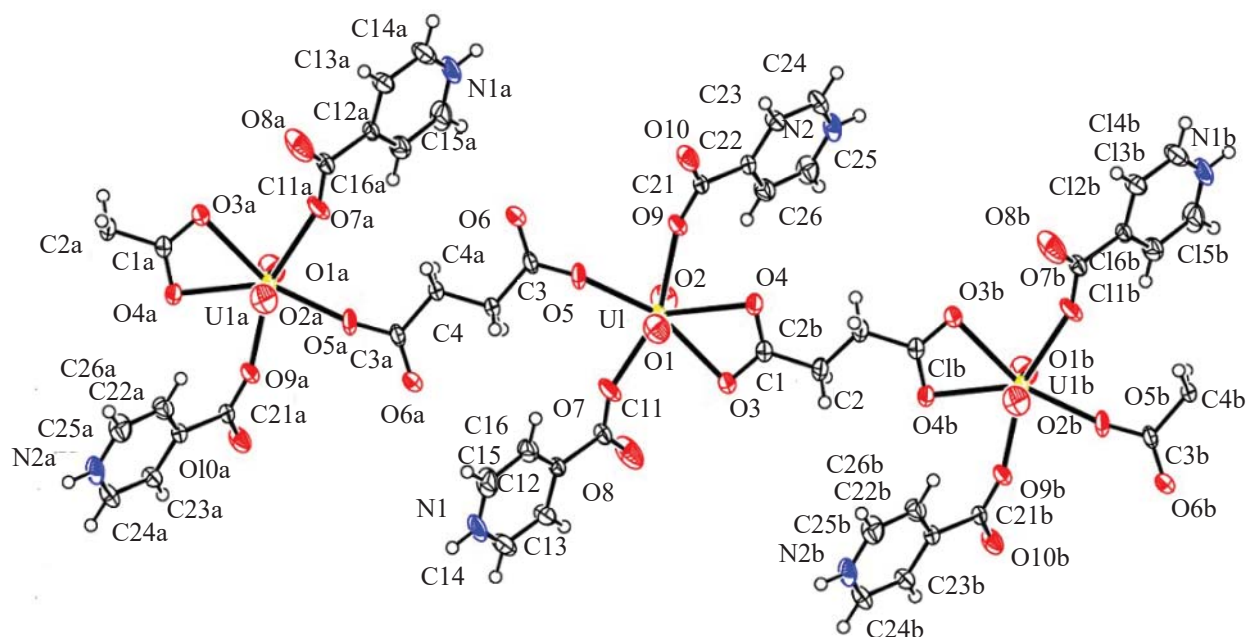


Рис. 1. Фрагмент уранилсукцинатной цепочки в структуре I.

$d(\text{U}-\text{O}) = 4.414(3) \text{ \AA}$. Несмотря на разную кристаллохимическую роль, оба типа сукцинат-ионов имеют одинаковую трансoidную ϕ^3 -конформацию (торсионные углы C–C–C равны 180°). Оставшиеся две позиции в экваториальной плоскости бипирамиды UO_7 занимают атомы кислорода двух кристаллографически независимых молекул изоникотиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, которые являются монодентатными лигандами M^1 и находятся в виде цвиттер-ионов. Обозначения типов координации лигандов и кристаллохимические формулы (КХФ) комплексов даны в соответствии с работами [23–25]. В структуре I атомы урана объединены сукцинат-ионами в бесконечные цепочки состава $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$, которым отвечает КХФ $\text{AQ}_{0.5}^{\text{O}2}\text{B}_{0.5}^{\text{O}2}\text{M}_2^1$, где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{Q}^{\text{O}2}$ и $\text{B}^2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $\text{M}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (рис. 1).

Диоксокатионы UO_2^{2+} в структуре практически симметричны и линейны (расстояния $\text{U}=\text{O}$ равны $1.766(3)$ и $1.763(3) \text{ \AA}$, угол $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ равен $178.1(2)^\circ$). Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы в структуре, равен 9.08 \AA^3 и хорошо согласуется со средним значением $9.2(2) \text{ \AA}^3$, установленным для атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9 [26].

Цепочки $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$ в структуре I имеют такой же стехиометрический состав как и уранилсукцинатные цепочки в кристаллах $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), где $\text{L} = \text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ – циангуанидин [11], которым отвечает КХФ $\text{AQ}^{\text{O}2}\text{M}_2^1$. Однако в цепочках III все сукцинат-ионы проявляют характерный для них тип координации $\text{Q}^{\text{O}2}$, вследствие чего КЧ атомов U(VI) равно 8 (КП – гексагональная бипирамида), а не 7, как в I. Согласно полученным данным, уменьшение КЧ U(VI) до 7 обусловлено тем, что половина сукцинат-ионов в I проявляет тип координации B^2 , а не $\text{Q}^{\text{O}2}$. С учетом данных о структуре III возникает вопрос, почему в I для половины сукцинат-ионов изменяется тип координации (от характерного $\text{Q}^{\text{O}2}$ до очень редкого B^2) и снижается их дентатность (от 4 до 2), что приводит к уменьшению КЧ атомов урана от 8 до 7.

Как известно, атомы U(VI), химически связанные только с атомами кислорода, чаще всего образуют КП UO_n при $n = 6, 7$ или 8 [26–28]. Неоднократно отмечалось, что объем ПВД атомов U(VI) в комплексах UO_n практически не зависит от КЧ урана и в среднем равен $9.2(2) \text{ \AA}^3$ [26]. Постоянство объема ПВД рассматривается как следствие реализации атомами U(VI) устойчивой и однотипной электронной оболочки (предположительно $18 \bar{e}$). Основанное на этой гипотезе правило 18 элек-

тронов (далее для краткости **П-18**), позволяющее прогнозировать возможное КЧ атомов U(VI) в комплексах уранила, было успешно использовано при анализе ряда водно-солевых систем, в частности, содержащих сульфат- [29], нитрат- [30], карбонат- [31], метакрилат- [32] или пропионат-ионы [33], а также при выявлении особенностей строения стехиометрически однотипных комплексов $[UO_2XO_4]^{z-}$, где X = Si(IV), P(V) или S(VI) [28].

Как отмечалось [28–33], согласно П-18, реализующееся КЧ атомов U(VI) зависит от электронодонорной способности атомов кислорода, входящих в состав КП UO_n . Для удобства расчетов принято, что в КП UO_n атом U(VI) представляет собой ион U^{6+} , который является акцептором электронов, предоставляемых координированными атомами кислорода. Все атомы кислорода в КП UO_n являются донорами электронов, причем число электронов (E_i), предоставляемых иону U^{6+} одним атомом O_i некоторого лиганда, можно определить по соотношению

$$E_i = 0.18 \times \Omega_i, \quad (1)$$

где Ω_i – телесный угол (в процентах от 4π ср), под которым общая грань ПВД атомов U и O_i «видна» из ядра любого из них. Например, для атомов кислорода групп UO_2^{2+} в **I–III** телесный угол в среднем составляет 21.6(2)%. Поэтому величина E_i для атома кислорода иона уранила (O^{2-}/M^1 , здесь и далее после двойного следа указан символ типа координации лиганда по отношению к атому урана), рассчитанная по формуле (1), равна 3.89(4) \approx 4 \bar{e} . Этот результат хорошо согласуется с классическим взглядом на строение группы UO_2^{2+} , согласно которому каждую связь U=O в ионе уранила образуют две обобщественные электронные пары, т.е. 4 электрона. Заметим также, что указанное E_i , рассчитанное на основе данных для **I–III**, практически совпало с $E_i(O^{2-}/M^1) = 3.9(1)\bar{e}$ для более 300 связей U=O в структурах сульфат-, нитрат- или карбонат-содержащих комплексов уранила [29–31]. Согласно П-18, недостающие $(18.0 - 2 \times 3.9) = 10.2\bar{e}$ атом U(VI) получает за счет образования экваториальных связей U–O, которые по классическим представлениям являются одинарными, так как каждой из них отвечает около 2 электронов.

Для 12 и 2 кристаллографически разных связей U–O, образованных сукцинат-ионами с типом коор-

динации Q^{02} и B^2 в уже изученных структурах, среднее E_i оказалось равно соответственно $1.66(7) \approx 1.7$ и $2.40(3)\bar{e}$. Для 5 связей U–O с участием молекул изоникотиновой кислоты в **I**, $[UO_2(OH)(C_6H_4NO_2)(C_6H_5NO_2)]$ [34] и $[UO_2CrO_4(C_6H_5NO_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ [35] среднее $E_i = 2.1(1)\bar{e}$.

Согласно П-18, зная электронодонорную способность E_i каждого лиганда, можно рассчитать общее количество электронов (N_U) во внешней оболочке атома U(VI) для любых комплексов. Для расчета N_U необходимо просуммировать значения E_i всех координированных ураном лигандов с учетом их типа координации, зависящего от состава и предполагаемого строения комплекса. В качестве примера рассмотрим уранилсукцинатный комплекс $[(UO_2)_2(suc)_3]^{2-}$ с КХФ $AQ^{02}_{1.5}$, где $A = UO_2^{2+}$, а $Q^{02} - suc^{2-}$. Согласно КХФ, каждый ион уранила образует $(0 \times 1 + 2 \times 2) \times 1.5 = 6$ экваториальных связей U–O. Поэтому для атома урана $N_U = 2E_i(O^{2-}/M^1) + 6E_i(suc//Q^{02}) = 2 \times 3.9 + 6 \times 1.7 = 18.0\bar{e}$, что объясняет высокую устойчивость и частую встречаемость таких комплексов. Для комплекса $[UO_2(suc)(L)_2]$, где L – изоникотиновая кислота (**inic**), рассмотрим две возможных структуры с КХФ $AQ^{02}M^1_2$ (**v1**) и $AQ^{02}_{0.5}B^2_{0.5}M^1_2$ (**v2**), где $A = UO_2^{2+}$, Q^{02} и $B^2 - suc^{2-}$, а $M^1 - inic$. В случае **v1** получим, что $N_U = 2E_i(O^{2-}/M^1) + 4E_i(suc//Q^{02}) + 2E_i(inic//M^1) = 2 \times 3.9 + 4 \times 1.7 + 2 \times 2.1 = 18.8\bar{e}$, а для **v2** $N_U = 2E_i(O^{2-}/M^1) + 2E_i(suc//Q^{02}) + E_i(suc//B^2) + 2E_i(inic//M^1) = 2 \times 3.9 + 2 \times 1.7 + 2.4 + 2 \times 2.1 = 17.8\bar{e}$. Согласно П-18, изоникотинатный комплекс **v1** с $N_U = 18.8\bar{e}$ является электроноизбыточным и поэтому неустойчив, тогда как комплекс **v2** с $N_U = 17.8\bar{e}$ попадает в область $18.0 \pm 0.3\bar{e}$, которая отвечает стабильным комплексам уранила.

Устойчивость комплексов **v1** и **v2** зависит также и от электронодонорных свойств монодентатного лиганда. Так, если в сукцинатных комплексах **v1** и **v2** вместо изоникотиновой кислоты, для которой $E_i = 2.1\bar{e}$, в качестве лиганда M^1 содержится циангуанидин, для которого $E_i = 1.8\bar{e}$, то N_U понизится (на $2 \times 0.3 = 0.6\bar{e}$) до 18.2 и 17.2 \bar{e} соответственно. При этом в полном согласии с имеющимися данными [11] циангуанидиновый комплекс **v1** с $N_U = 18.2\bar{e}$ существует, так как попадает в область стабильности $18.0 \pm 0.3\bar{e}$, тогда как комплекс **v2** с $N_U = 17.2\bar{e}$ является электронодефицитным и поэтому не должен кристаллизоваться. Заметим, что надежность П-18 для прогнозирования строения и состава

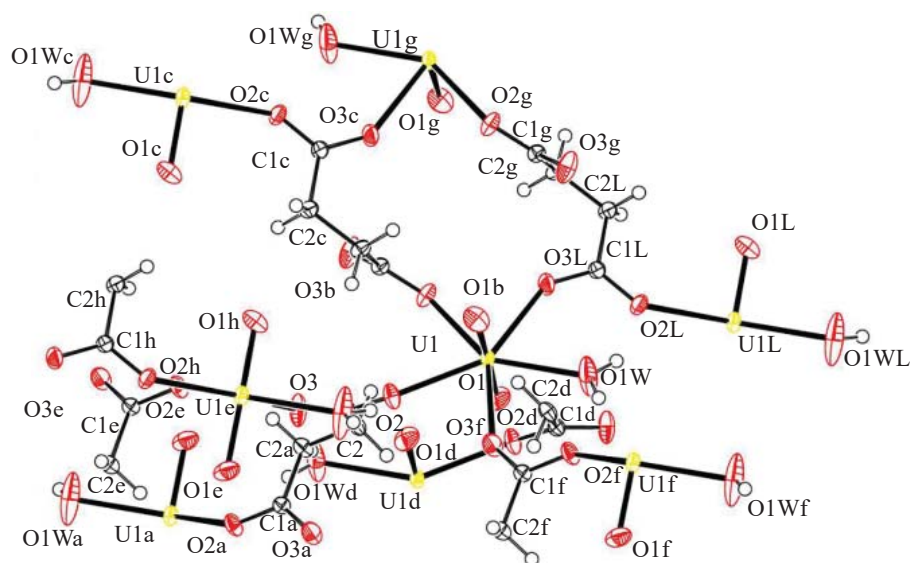


Рис. 2. Фрагмент 3D каркаса структуры II.

ва устойчивых комплексов уранила была недавно подтверждена результатами квантовохимических расчетов с позиций теории функционала плотности (DFT) [36].

Как видно из табл. 4, полученный $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ (II) оказался новой модификацией моногидрата сукцината уранила (SUM), которая далее обозначена как γ -SUM. Кроме γ -SUM и двух сравнительно давно охарактеризованных форм α -SUM [1] и β -SUM [2], в табл. 4 учтены данные еще для одной модификации (обозначена как χ -SUM), сведения о которой были опубликованы в 2015 г. в *Inorg. Chem. Commun.* на стр. 36–40 и зарегистрированы в Кембриджской базе данных с кодом {SUCCUR02}. Как будет показано далее, сведения о структуре χ -SUM являются ошибочными, поэтому библиографические данные для этой статьи в списке литературы не указаны. Все модификации SUM были получены в гидротермальных условиях, различающихся составом использованных растворов и максимальной температурой нагрева (для α -, β -, γ - и χ -форм соответственно ≈ 30 , 180, 140 и 120°C). Несмотря на разную симметрию полученных кристаллов и небольшие различия параметров ячеек (в среднем они равны 7.58(1), 9.50(1) и 10.84(5) Å, табл. 4), объем элементарных ячеек лежит в узком интервале от 776 до 784 Å³, причем для α - и χ -SUM он совпадает в пределах погрешности измерений.

Во всех полиморфах SUM присутствует один независимый атом U, который занимает позицию с симметрией C_2 , C_s или C_1 (табл. 4) и образует КП UO_7 . Так же как и в α - или β -формах, КП UO_7 в γ -SUM (II) представляет собой пентагональную бипирамиду, в которой четыре экваториальных атома кислорода принадлежат четырем разным сукцинат-ионам, а пятый атом входит в состав молекулы воды, которая, как и атом урана, лежит на оси C_2 . Молекулы воды играют роль монодентатных лигандов, а сукцинат-ионы проявляют тип координации Q^4 (рис. 2). Такую же кристаллохимическую роль сукцинат-ионы и молекулы воды реализуют и в структурах α - или β -SUM. Поэтому структурам α -, β - и γ -SUM соответствует единая кристаллохимическая формула AQ^4M^1 , где $A = \text{UO}_2^{2+}$, $Q^4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $M^1 = \text{H}_2\text{O}$. Благодаря мостиковым сукцинат-ионам Q^4 (каждый из них связывает базисный атом U с тремя другими) все три полиморфа имеют 3D структуру.

Различие строения уранилсукцинатных каркасов можно охарактеризовать координационными последовательностями $\{C_p^N\}$ [37], указывающими число (C_p) атомов металла A, которые связаны с базисным всеми мостиковыми лигандами первой ($N = 1$), второй ($N = 2$) и последующих координационных сфер. Согласно полученным данным, для шести первых координационных сфер в α -модификации $\{C_p^6 = 12, 60, 152, 274, 442, 632\}$, а для β - или

γ -SUM $\{C_p^6 = 10, 42, 92, 162, 252, 362\}$. Как уже отмечалось [12], из-за разных C_p^N α - и β -SUM являются топологическими изомерами, причем различие строения их 3D каркасов является следствием разной конформации (соответственно φ^3 и φ^1 [38]) сукцинат-ионов. В связи с этим отметим, что торсионные углы C–C–C–C (φ) для сукцинат-ионов в структурах α -, β - и γ -SUM равны соответственно 180.0, 67.2 и 67.0°. Так как для β - и γ -SUM углы φ практически совпадают, то неудивительно, что параметры C_p^6 для этих полиморфов не отличаются.

Полиморфы γ -SUM и α -SUM, подобно паре β -SUM и α -SUM, из-за различия C_p^6 являются топологическими (или реконструктивными) изомерами. В то же время топологически и химически идентичные 3D каркасы β - и γ -SUM с одинаковым C_p^6 следует считать разными «деформационными» формами, так как структурные единицы, образующие каркас, отличаются точечной симметрией из-за небольших взаимно согласованных смещений атомов. Так, в β -SUM ионы уранила, сукцинат-ионы и молекулы воды имеют локальную симметрию C_1 , тогда как в γ -SUM все они обладают симметрией C_2 . В результате уранилсукцинатный 3D каркас в β -SUM имеет моноклинную симметрию и характеризуется пространственной группой $P2_1/n$, тогда как аналогичный каркас в γ -SUM имеет более высокую ромбическую симметрию, которая описывается пространственной группой $Pnna$.

Поскольку структуры кристаллов β - [2] и γ -SUM изучены при 150 и 296 К, их можно рассматривать соответственно как низко- и высокотемпературную модификации. Это мнение подтверждается существованием обратимого превращения γ -SUM \leftrightarrow β -SUM, которое было установлено при низкотемпературной съемке монокристалла γ -SUM. До 200 К γ -SUM остается ромбическим, однако уже при 160 К он становится моноклинным ($a = 7.60(1)$ Å, $b = 10.83(1)$ Å, $c = 9.53(1)$ Å, $\beta = 91.03(1)^\circ$) и сохраняет моноклинную симметрию как при 120 К ($a = 7.60(1)$ Å, $b = 10.79(1)$ Å, $c = 9.52(1)$ Å, $\beta = 91.10(1)^\circ$), так и при 100 К ($a = 7.60(1)$ Å, $b = 10.77(1)$ Å, $c = 9.50(1)$ Å, $\beta = 91.09(1)^\circ$). Указанные параметры моноклинной ячейки хорошо согласуются с данными авторов [2] для β -SUM, которые указаны в табл. 4.

Заметим, что недавно при 100 К были охарактеризованы кристаллы $[\text{PuO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ [39], которые оказались изоструктурны с β -SUM. Поэтому,

на наш взгляд, можно ожидать, что моногидрат сукцината плутонила также будет обладать полиморфизмом, причем его высокотемпературная модификация окажется изоструктурна с γ -SUM.

Отметим, что различия между α -, β - и γ -SUM аналогичны установленным для хорошо изученного кремнезема SiO_2 , существующего при обычном давлении в виде минералов – кварца, тридимита и кристобалита, которым отвечает единая кристаллохимическая формула AM_2^2 , где $\text{A} = \text{Si}^{4+}$, а $\text{M}^2 = \text{O}^{2-}$. В структурах этих минералов 3D каркасы являются топологическими (или реконструктивными) изомерами, так как при одинаковом составе они имеют разные значения C_p^N . Так, для кварца $\{C_p^6 = 4, 12, 30, 52, 80, 116\}$, для тридимита $\{C_p^6 = 4, 12, 25, 44, 67, 96\}$, а для кристобалита $\{C_p^6 = 4, 12, 24, 42, 64, 92\}$. Из-за разных C_p^N термически индуцированные переходы кварц \leftrightarrow тридимит \leftrightarrow кристобалит (соответственно при 870 и 1470°C) сопровождаются разрывом и перегруппировкой некоторых связей Si–O, начиная с третьей координационной сферы, и поэтому происходят крайне медленно [40]. Каждый из трех указанных минералов имеет низко- и высокотемпературные модификации, при этом для всех полиморфов одного и того же минерала значения C_p^N остаются неизменными. Постоянство C_p^N обусловлено тем, что структуры таких модификаций, которые являются разными «деформационными» формами минерала, различаются только небольшим изменением взаимной ориентации тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$, образующих 3D каркасы. Как и в случае β - и γ -SUM, разные «деформационные» формы минералов кремнезема отличаются локальной симметрией структурных единиц. Например, в кристаллах α - и β -кварца, которые принадлежат к пространственным группам $P3_121$ и $P6_422$, атомы кислорода имеют соответственно сайт-симметрию C_1 и C_2 , а атомы кремния – C_2 и D_2 .

В структуре γ -SUM присутствует равноплечный ион уранила, для которого $d(\text{U}=\text{O}) = 1.761(2)$ Å, а угол $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ равен $179.0(1)^\circ$. Объем ПВД атомов U(VI) в α -, β - и γ -SUM (табл. 4) хорошо согласуется со средним значением $9.2(2)$ Å³ [26] для 3426 атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 6 до 9, имеющих почти линейные ионы уранила. Независимо от симметрии позиций атомов урана их ПВД в α -, β - и γ -SUM принадлежат к одному и тому же комбинаторно-топологическому типу (КТТ,

табл. 4), который соответствует КП в виде пентагональной бипирамиды UO_7 .

В отличие от остальных форм SUM в структуре α -SUM объем ПВД атома U имеет аномально большую величину (11.76 \AA^3), а также КТТ, который соответствует КП в виде одношапочной тригональной призмы, не встречающейся в соединениях уранила. Отметим, что по данным исследователей, охарактеризовавших α -SUM {SUCCUR02}, в этой структуре присутствует изогнутый ион уранила, в котором угол $O=U=O$ равен 115° . С позиций развиваемой нами стереоатомной модели строения кристаллов (СМСК) [41–43] аномально большой для кислородсодержащих соединений U(VI) объем ПВД атома урана в α -SUM является свидетельством ошибок, наличие которых подтверждается и характеристиками ПВД атомов кислорода. Так, в структурах любых карбоксилатов U(VI) (включая α -, β - и γ -SUM) кратчайшее расстояние O–O обычно равно $\sim 2.2 \text{ \AA}$ и отвечает контактам между атомами кислорода одной и той же карбоксильной группы. В структуре же α -SUM кратчайшее расстояние O–O равно 1.43 \AA и соответствует контакту $O_{\text{экв}}-O_{\text{экв}}$ между атомами кислорода двух соседних сукцинат-ионов, координированных одним и тем же атомом урана. Отметим, что в α -, β - и γ -SUM все контакты $O_{\text{экв}}-O_{\text{экв}}$ лежат в области $2.80\text{--}2.88 \text{ \AA}$, то есть реально они в два раза длиннее, чем установили исследователи α -SUM.

Поскольку расстояние 1.43 \AA короче длины ковалентной связи O–O (для нее $d(O-O) = 1.48 \text{ \AA}$) [44], то в α -SUM отсутствуют сукцинат-ионы, так как связями с $d(O-O) = 1.43 \text{ \AA}$ они соединены в бесконечную полимерную цепь. Однако исследователи α -SUM даже не заметили этот факт, поскольку уделили основное внимание изогнутому до 115° иону уранила. При этом они не попытались объяснить причины аномального изгиба иона уранила в структуре α -SUM и, ограничившись упоминанием о существовании α - и β -SUM, в которых ион уранила имеет обычное почти линейное строение, назвали свои результаты «вехой в истории химии актинидов». Учитывая данные работ [27, 45], которые посвящены обсуждению причин искажения линейного строения иона уранила, отметим, что известные примеры изгиба иона уранила (вплоть до $\approx 162^\circ$) вызваны стерическими факторами или электростатическим отталкиванием между экваториальными

лигандами и атомами кислорода групп UO_2^{2+} . В охарактеризованных α -, β - и γ -SUM такие эффекты отсутствуют, и поэтому неудивительно, что в их структурах угол $O=U=O$ отклоняется от 180° менее, чем на 2° . С учетом приведенных частот полос в ИК спектре α -SUM, валентным колебаниям $\nu_{\text{ас}}(UO_2^{2+})$, по-видимому, отвечает поглощение при 940 см^{-1} . Это значение не выходит за диапазон частот, характерных для почти линейной уранильной группы, в которой экваториальное окружение состоит из атомов кислорода. В целом аномальные результаты для α -SUM {SUCCUR02} дают основание считать их не вышеупомянутой «вехой», а примером ошибки (судя по параметрам и объему ячейки, неверно определена пространственная группа для кристаллов α -SUM), допущенной авторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что кристаллохимический анализ с помощью полиэдров Вороного–Дирихле, параметры которых обладают четким физическим смыслом и не имеют аналогов в классической кристаллохимии, позволяет с новых позиций взглянуть на ряд проблем химии и стереохимии урана(VI), в частности, дает возможность связать особенности химического состава, пространственного и электронного строения образующихся комплексов, а также выявлять ошибки в огромных массивах уже имеющейся кристаллоструктурной информации. Поэтому можно ожидать, что в перспективе с позиций СМСК удастся получить ответы и на некоторые другие актуальные вопросы кристаллохимии и супрамолекулярной химии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N АААА-А18-118040590105-4). Один из соавторов (ЕФР) благодарен Российскому

научному фонду за финансовую поддержку (проект № 20-73-10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bombieri G., Benetollo F., Del Pra A., Rojas R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. Vol. 41, N 2. P. 201. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(79\)80513-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(79)80513-8)
2. *Jong-Young Kim, Norquist A.J., O'Hare D.* // Dalton Trans. 2003. P. 2813. <https://doi.org/10.1039/B306733P>
3. *Jian-Ling Wang, Zhao-Yan Deng, Shi-Bo Duan, Yong-Heng Xing* // J. Coord. Chem. 2012. Vol. 65, N 20. P. 3546. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.719611>
4. *Mihalcea I., Falaise C., Volklinger C., Henry N., Loiseau T.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 44, N 1. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.02.040>
5. *Serezhkin V.N., Peresykina E.V., Serezhkina L.B., Seliverstova N.V., Virovets A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. P. 1437. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120237>
6. *Juan Wang, Zhen Wei, Fengwan Guo, Chenyang Li, Pengfei Zhu, Wenhua Zhu.* // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 13809. <https://doi.org/10.1039/C5DT02111A>
7. *Qing Lin Guan, Feng Ying Bai, Yong Heng Xing, Jing Liu, Huan Zhi Zhang.* // Inorg. Chem. Commun. 2015. Vol. 59, N 1. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.027>
8. *Qing Lin Guan, Xue Gao, Jing Liu, Wen Juan Wei, Yong Heng Xing, Feng Ying Bai* // J. Coord. Chem. 2016. Vol. 69, N 6. P. 1026. <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1150458>
9. *Novikov S.A., Grigoriev M.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N.* // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 248. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.010>
10. *Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Seliverstova N.V., Serezhkin V.N.* // Crystallogr. Rep. 2017. Vol. 62, N 5. P. 716. <https://doi.org/10.1134/S1063774517040204>
11. *Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Rogaleva E.F., Serezhkin V.N.* // Crystallogr. Rep. 2019. Vol. 64, N 4. P. 594. <https://doi.org/10.1134/S1063774519040187>
12. *Serezhkin V.N., Rogaleva E.F., Shilova M.Yu., Novikov S.A., Serezhkina L.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 92, N 8. P. 1535.
13. SAINT-Plus (Version 7.68). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2007.
14. *Sheldrick G.M.* TWINABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2008.
15. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2008.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. *Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Buslaev Yu.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, N 12. P. 1871.
19. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
20. *Krishnan S., Raj C.J., Robert R., Ramanand A., Das S.J.* // Cryst. Res. Technol. 2007. Vol. 42, N 11. P. 1087. <https://doi.org/10.1002/crat.200710981>
21. *Koczoń P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P.* // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 655, N 1. P. 89. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00247-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00247-3)
22. *Budantseva N.A., Andreev G.B., Fedoseev A.M., Antipin M.Y., Krupa J.-C.* // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94, N 2. P. 69. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.2.69>
23. *Serezhkin V.N., Medvedkov Ya.A., Serezhkina L.B., Pushkin D.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 89, N 6. P. 1018. <https://doi.org/10.1134/S0036024415060254>
24. *Сережкин В.Н., Польшова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Координац. химия. 1995. Т. 21, № 4. С. 253.
25. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2009. Vol. 65, N 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
26. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Appl. Solid State Chem. 2018. N 2. P. 2. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16>

27. Serezhkin V.N., Karasev M.O., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S106636221302001X>
28. Serezhkin V.N. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31–65.
29. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // *ЖНХ*. 1996. Т. 41, № 3. С. 427.
30. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // *ЖНХ*. 1996. Т. 41, № 3. С. 438.
31. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. // *Радиохимия*. 1996. Т. 38, № 2. С. 117.
32. Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Shimin N.A., Klepov V.V., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60, N 6. P. 672.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060121>
33. Serezhkin V.N., Grigor'ev M.S., Abdul'myanov A.R., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry*. 2016. Vol. 58, N 2. P. 114.
<https://doi.org/10.1134/S1066362216020028>
34. Grechishnikova E.V., Mikhailov Yu.N., Kanishcheva A.S., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 50, N 9. P. 1436.
35. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Novikov S.A., Korlyukov A.A., Serezhkin V.N. // *Cryсталlogr. Rep.* 2011. Vol. 56, N 2. P. 233.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511020179>
36. Petrus E., Bo C. // *J. Comput. Chem.* 2020. Vol. 41, N 11. P. 1124.
<https://doi.org/10.1002/jcc.26157>
37. O'Keffe M. // *Z. Kristallogr.* 1995. Vol. 210, N 12. P. 905.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.12.905>
38. Кан Р., Дермер О. *Введение в химическую номенклатуру*. М.: Химия, 1983. С. 165.
39. Charushnikova I.A., Fedoseev A.M., Bessonov A.A. // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, N 2. P. 137.
<https://doi.org/10.1134/S1066362219020024>
40. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. *Кристаллическая структура минералов: Пер. с англ.* М.: Мир, 1967. 390 с.
41. Serezhkin V.N., Verevkin A.G., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. Vol. 34, N 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1134/S1070328408030135>
42. Serezhkin V.N., Sidorenko G.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry*. 2014. Vol. 56, N 2. P. 115.
<https://doi.org/10.1134/S1066362214020015>
43. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Sidorenko G.V., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, N 4. P. 408.
<https://doi.org/10.1134/S1066362219040039>
44. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. New York: Clarendon, 1984. 5th ed.
45. Hayton T.W. // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, N 4. P. 1003.
<https://doi.org/10.1039/C7DT04123C>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. П. Г. Зеленин^а, В. В. Милютин^{а, *}, В. М. Бахир^б, Д. В. Адамович^в

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4,

^бИнститут электрохимических систем и технологий Витольда Бахира,
123423, Москва, ул. Народного Ополчения, д. 34, стр. 3

^вОАО «ТВЭЛ», 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 49

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 20.04.2020, после доработки 05.06.2020, принята к публикации 16.06.2020

Исследовано электрохимическое окисление (ЭХО) оксалат-ионов в водных растворах с использованием электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06. Показано, что ЭХО наиболее эффективно протекает в слабокислых средах при анодной плотности тока не более 160 А/м². Присутствие хлорид-ионов в обрабатываемом растворе в нейтральных и слабокислых средах приводит к увеличению скорости электрохимической деструкции оксалат-ионов. Сульфат- и борат-ионы во всем исследованном диапазоне рН (3–10) снижают эффективность ЭХО. Показано, что проведение предварительного электрохимического окисления оксалатсодержащего раствора позволяет увеличить коэффициент распределения ⁹⁰Sr на синтетическом цеолите NaA примерно в 4 раза.

Ключевые слова: электрохимическое окисление, диафрагменный электролиз, оксалат-ионы, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831121040067

ВВЕДЕНИЕ

В процессе производственной деятельности, связанной с получением и использованием радиоактивных веществ, неизбежно происходит образование жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного химического состава и уровня активности. В составе ЖРО, кроме неорганических соединений, часто присутствуют органические вещества различной природы: органические комплексообразующие и поверхностно-активные вещества, нерастворимые органические вещества (нефтяные масла, растворители, экстрагенты и др.). Основными источниками попадания органических веществ в ЖРО являются растворы после дезактивации радиационно-загрязненного оборудования, воды спецпрачечных и санпропускников.

Присутствие органических веществ, в частности органических комплексообразующих веществ (солей этилендиаминтетрауксусной, щавелевой, лимонной и других органических кислот), оказывает негативное влияние на протекание очистки ЖРО сорбционными и осадительными методами. В частности, в присутствии комплексообразующих веществ резко снижается эффективность сорбционной очистки от ⁹⁰Sr на цеолите NaA [1] и от ¹³⁷Cs на ферроцианидных сорбентах [2].

Для удаления органических веществ из растворов могут быть использованы физико-химические методы, основанные на их извлечении и концентрировании без разложения. К таким методам относится, в первую очередь, адсорбция на активных углях и других адсорбентах с высокой удельной поверхностью [3]. Недостатком адсорбционных методов является образование больших количеств вторич-

ных радиоактивных отходов (отработанных адсорбентов), которые требуют дальнейшей переработки.

Наиболее перспективными для удаления органических соединений из состава ЖРО являются деструктивные методы, основанные на окислении или разложении органических веществ с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции. К деструктивным методам относятся: реагентное, гидротермальное, электрохимическое окисление; разрушение под действием излучений высоких энергий (ультрафиолетовое и гамма-излучение, ускоренные электроны).

В настоящее время для разрушения органических веществ в составе ЖРО наиболее широко используется метод озонирования [4, 5]. Основным преимуществом метода озонирования при переработке ЖРО является то, что озон окисляет с высокой скоростью практически все органические соединения, а продуктами реакций являются газообразные и низкомолекулярные вещества, что не приводит к образованию дополнительных вторичных отходов. Однако наряду с достоинствами метод озонирования обладает рядом недостатков, связанных, в первую очередь, с высокой токсичностью озона.

Одним из перспективных способов деструкции органических веществ в водных растворах является метод электрохимического окисления (ЭХО), основанный на анодном окислении вещества как непосредственно на поверхности анода, так и за счет протекания вторичных электродных реакций [6]. Данный метод достаточно широко используется при очистке нерадиоактивных сточных вод, в частности, для удаления красителей [7]. Сведения об использовании электрохимических методов при переработке ЖРО крайне ограничены. В частности, проточный электрохимический реактор с волокнистым графитовым анодом был использован для разрушения органических веществ в жидких радиоактивных отходах [8].

Важным фактором возможности использования метода ЭХО в процессах переработки ЖРО явилось создание российским Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира серии проточных диафрагменных электрохимических элементов типа ПЭМ и МБ [9–11]. Конструкция электрохимических элементов позволяет использовать их в среде сильных кислот, щелочей, окис-

лителей, восстановителей с гарантийным сроком эксплуатации не менее 5 лет.

Установки, созданные на основе электрохимических элементов ПЭМ и МБ, широко используются на практике для получения газообразного хлора, гипохлорита натрия, для дезинфекции медицинского оборудования, обработки сточных вод и в ряде других областей [12]. Единственным примером применения электрохимических элементов типа ПЭМ в радиохимической практике является их использование для удаления аммиака и органических соединений из ЖРО Курской АЭС [13].

Целью настоящей работы являлось исследование процесса электрохимического окисления оксалат-ионов в водных растворах с использованием электрохимического реактора типа МБ, применительно, в первую очередь, к задаче удаления щавелевой кислоты и ее солей из высокосолевых жидких радиоактивных отходов, в частности, из кубовых остатков АЭС. Присутствие органических соединений негативно влияет на процессы очистки данного вида ЖРО от радионуклидов [14]. Кроме этого, большое практическое значение имеют задачи переработки отработанных дезактивирующих растворов, содержащих щавелевую кислоту [15], а также оксалатных маточных растворов, образующихся при осаждении РЗЭ и плутония щавелевой кислотой [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по электрохимическому окислению (ЭХО) оксалат-ионов проводили на лабораторной установке, состоящей из проточного электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06, источника постоянного тока типа QJ 3005С, позволяющего регулировать и поддерживать напряжение и силу тока в диапазоне 0–30В и 0–3А соответственно, двух циркуляционных насосов для циркуляции анолита и католита и емкостей для сбора анолита и католита.

Проточный электрохимический модульный элемент МБ-11Т-06 представляет собой цилиндрическую ячейку с внешним катодом из полированного титана и коаксиальным полым анодом, выполненным из титана с покрытием из оксида иридия. Катод и анод разделены керамической пористой

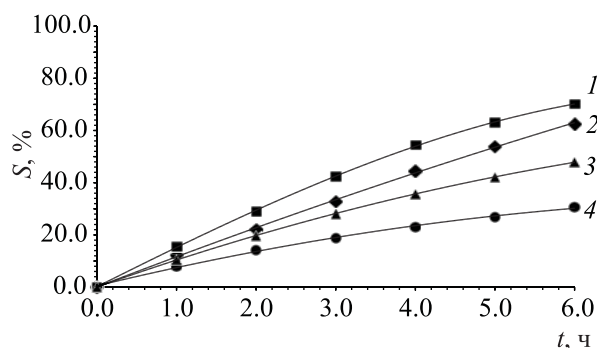


Рис. 1. Зависимости степени окисления (S) оксалат-ионов от времени электрохимической обработки (t) при различных значениях pH раствора: 1 – 3.0, 2 – 7.0, 3 – 10.0, 4 – 12.0. $I = 0.4$ А, $U = 2.7$ В.

диафрагмой, изготовленной из оксида алюминия в α -форме толщиной 1.3 мм. Размеры пор диафрагмы находятся в диапазоне 0.01–0.1 мкм. Ширина обеих электродных камер (расстояние от электрода до диафрагмы) 1.2 мм. Внешний диаметр элемента МБ-11Т-06 18 мм, длина рабочего межэлектродного пространства 200 мм. Площадь поверхности анода и катода элемента 50 и 94 см² соответственно. Катодная и анодная части снабжены электрическими контактами и штуцерами для входа и выхода растворов. Элемент МБ-11Т-06 предоставлен для испытаний российским предприятием-изготовителем – Институтом электрохимических систем и технологий Витольда Бахира.

Процесс ЭХО проводили путем непрерывной циркуляции обрабатываемого раствора (анолита) и вспомогательного раствора (католита) через анодную и катодную камеру реактора соответственно. Обрабатываемый раствор, содержащий около 4.5 г/дм³ оксалат-ионов и 10 г/дм³ нитрата натрия, получали путем растворения щавелевой кислоты и нитрата натрия в дистиллированной воде. Корректировку pH анолита проводили растворами азотной кислоты или гидроксида натрия. При проведении ЭХО в присутствии хлорид-, сульфат- и борат-ионов в обрабатываемый раствор добавляли хлорид натрия, сульфат натрия и борную кислоту соответственно. В качестве вспомогательного раствора (католита) использовали раствор 1.0 моль/дм³ гидроксида натрия. Объем анолита и католита – по 250 см³.

После подачи постоянного напряжения на клеммы катода и анода через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего анолита

и определяли в нем концентрацию оксалат-ионов методом перманганатометрического титрования.

По результатам анализов рассчитывали степень окисления (S) оксалат-ионов, удельное количество электричества ($Q_{уд}$), затраченное на разложение 1 г оксалат-ионов, и выход по току (ВПТ) по формулам (1)–(3) соответственно:

$$S = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%, \quad (1)$$

$$Q_{уд} = \frac{It}{(C_1 - C_2)V}, \quad (2)$$

$$\text{ВПТ} = \frac{F}{tQ_{уд}M_{\text{экв}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где C_1, C_2 – начальная и конечная концентрация оксалат-ионов, г/дм³; $Q_{уд}$ – удельное количество электричества, А·ч/г; I – сила тока, А; t – интервал времени, ч; V – объем раствора, дм³; F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль); $M_{\text{экв}}$ – масса г-эквивалента оксалат иона (44 г).

При исследовании влияния электрохимического окисления на сорбционные характеристики синтетического цеолита NaA определяли значения коэффициента распределения (K_d) ⁹⁰Sr в растворе до и после ЭХО. Эксперименты проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 200, время контакта 48 ч. Значения K_d ⁹⁰Sr рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (4)$$

где A_0, A_p – соответственно удельная активность ⁹⁰Sr в исходном и конечном растворе, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

Удельную активность ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости степени окисления (S) оксалат-ионов от времени электрохимической обработки (t) при различных значениях pH обрабатываемого раствора, содержащего 4.5 г/дм³

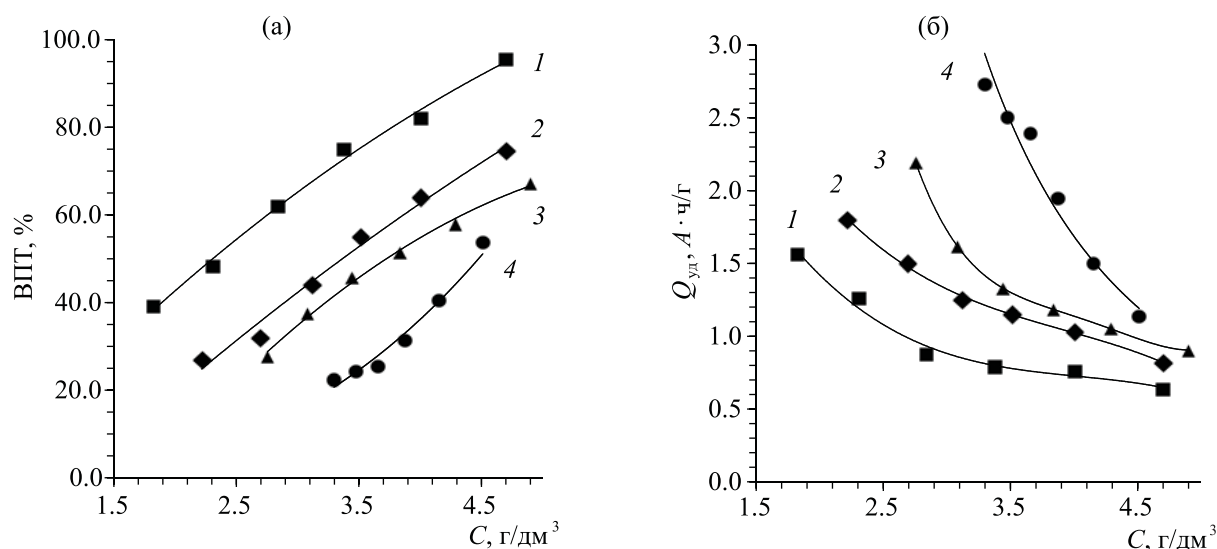
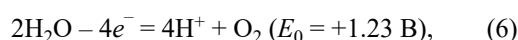
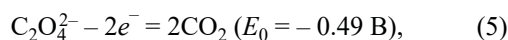


Рис. 2. Зависимость выхода по току (ВПТ) и удельного количества электричества ($Q_{уд}$) от концентрации оксалат-ионов при различных значениях рН раствора: 1 – 3.0, 2 – 7.0, 3 – 10.0, 4 – 12.0. $I = 0.4$ А, $U = 2.7$ В.

оксалат-ионов и 10 г/дм^3 нитрата натрия. Процесс проводили при силе тока $I = 0.4$ А и напряжении $U = 2.7$ В.

Полученные результаты показывают, что при увеличении рН скорость ЭХО оксалат-ионов снижается, что может быть объяснено следующим образом. Окисление оксалат-ионов может происходить либо непосредственно на поверхности анода [уравнение (5)], либо за счет окисления газообразным кислородом-продуктом анодного окисления воды [уравнения (6) и (7)]:



В соответствии с уравнением Нернста окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) электродной реакции (6) уменьшается при увеличении рН, это приводит к снижению движущей силы реакции окисления оксалат-ионов (7) выделяющимся на аноде кислородом. Таким образом, в процессе ЭХО оксалат-ионов большую роль играют продукты анодного окисления воды. Кроме молекулярного кислорода продуктами анодного окисления воды могут являться атомарный кислород, гидроксил-радикалы, пероксид водорода, обладающие высокой окислительной способностью [17].

Одним из основных показателей электрохимического процесса является значение выхода по току (ВПТ), которое показывает долю пропущенного электричества, затраченного на осуществление целевого электрохимического процесса.

Приведенные на рис. 2, а зависимости ВПТ от концентрации оксалат-ионов при различных значениях рН раствора показывают, что ВПТ закономерно снижается при уменьшении концентрации оксалат-ионов, что связано с увеличением доли побочных электродных реакций разложения воды. При увеличении рН при одной и той же концентрации оксалат-ионов значения ВПТ закономерно уменьшаются. В кислых растворах при концентрации оксалат-ионов более 4.5 г/дм^3 значение ВПТ приближается к 100%.

Другой важной характеристикой электрохимического процесса является значение удельного количества электричества ($Q_{уд}$), затраченное на разложение 1 г оксалат-ионов. Очевидно, что при снижении ВПТ и концентрации оксалат-ионов значение $Q_{уд}$ возрастает (рис. 2, б).

Для определения оптимального режима работы электрохимической установки проводили эксперименты с различными значениями плотности тока. Для этого варьировали силу тока, проходящего через электроды, от 0.2 до 1.6 А, что соответствует анодной плотности тока (i) 40–320 А/м². В каче-

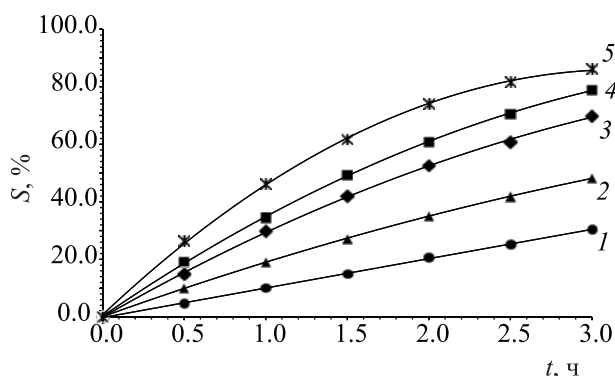


Рис. 3. Зависимости степени окисления S оксалат-ионов от времени электрохимической обработки t при различной анодной плотности тока i , A/m^2 : 1 – 40, 2 – 80, 3 – 160, 4 – 240, 5 – 320. Напряжение U , В: 1 – 2.4, 2 – 2.7, 3 – 2.9, 4 – 3.2, 5 – 3.4. pH 10.0.

стве анолита использовали раствор, содержащий 4.5 г/дм^3 оксалат-ионов, 10 г/дм^3 нитрата натрия, pH 10. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

Из приведенных результатов видно, что при повышении плотности тока скорость ЭХО оксалат-ионов закономерно увеличивается (рис. 3). Однако, как следует из рис. 4, эффективность использования электричества при увеличении плотности тока снижается. Особенно это заметно при высоких концентрациях оксалат-ионов в растворе. При низких концентрациях (менее 2 г/дм^3) эта разница в значительной мере нивелируется. Оптимальным режимом следует считать проведение процесса при $I = 0.8 \text{ А}$, что соответствует $i = 160 \text{ А/м}^2$. При этих параметрах процесс ЭХО протекает достаточно быстро и эффективно.

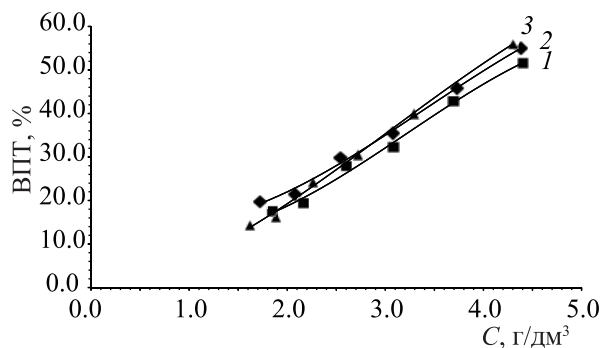


Рис. 5. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворах с различной концентрацией $NaNO_3$, $г/дм^3$: 1 – 1.0, 2 – 10, 3 – 150. pH 10.0. $I = 0.8 \text{ А}$, $U = 2.9 \text{ В}$.

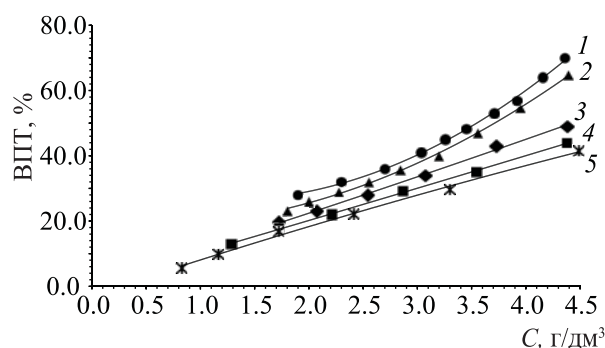


Рис. 4. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов при различной анодной плотности тока i , A/m^2 : 1 – 40, 2 – 80, 3 – 160, 4 – 240, 5 – 320. Напряжение U , В: 1 – 2.4, 2 – 2.7, 3 – 2.9, 4 – 3.2, 5 – 3.4. pH 10.0.

Эксперименты по ЭХО при различной концентрации $NaNO_3$ в анолите (рис. 5) показали, что в диапазоне концентраций нитрата натрия $1\text{--}150 \text{ г/дм}^3$ основные параметры процесса остаются практически на одном уровне.

В связи с тем, что в составе ЖРО кроме нитрат-ионов могут содержаться другие анионы, было изучено влияние хлорид-, сульфат- и борат-ионов на ЭХО оксалат-ионов. Для этого в анолит с концентрацией $NaNO_3$ 10 г/дм^3 добавляли хлорид натрия, сульфат натрия и борную кислоту до достижения концентрации хлорид-, сульфат- и борат-ионов 1.0 , 1.35 и 2.0 г/дм^3 соответственно. В экспериментах использовали растворы с pH 10.0, 7.0 и 3.0. Корректировку pH анолита проводили растворами азотной

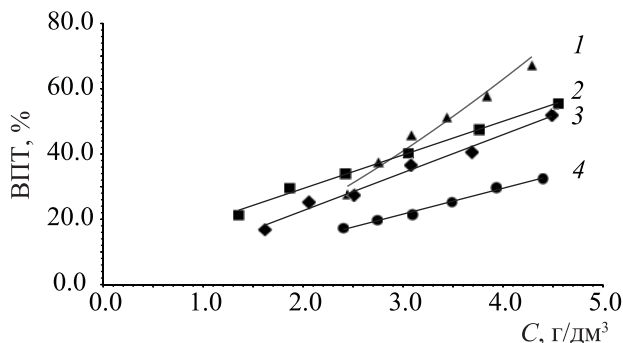


Рис. 6. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе $10 \text{ г/дм}^3 NaNO_3$ с pH 10.0 (1) и в том же растворе, дополнительно содержащем хлорид (2), сульфат (3) и борат-ионы (4). $I = 0.8 \text{ А}$, $U = 2.9 \text{ В}$.

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr

Тип раствора	Исходный	После ЭХО
Концентрация оксалат-ионов, г/дм ³	2.0	0.18
K_d ^{90}Sr , см ³ /г	2100 ± 200	8500 ± 400

кислоты или гидроксида натрия. Полученные результаты приведены на рис. 6–8.

Приведенные результаты показывают, что в щелочных средах (рис. 6) хлорид-, сульфат- и борат-ионы несколько снижают величину ВПТ, что может быть связано с расходом части электричества на окисление посторонних анионов с образованием хлоратов, персульфатов и перборатов. Особенно заметно влияние вышеперечисленных ионов проявляется при высоких концентрациях оксалат-ионов в растворе.

В нейтральных средах (рис. 7) характер влияния хлорид-ионов на процесс ЭХО резко меняется, в то время как для сульфат- и борат-ионов он остается неизменным. В присутствии хлорид-ионов при концентрации оксалат-ионов менее 3 г/дм³ ВПТ в хлоридсодержащих растворах заметно превышает соответствующие значения для нитратных сред. Это связано, по-видимому, с тем, что в данном диапазоне рН продуктами анодного окисления хлорид-ионов являются гипохлорит-ионы и свободная хлорноватистая кислота [18], которые являются сильными окислителями и с высокой скоростью реагируют с оксалат-ионами.

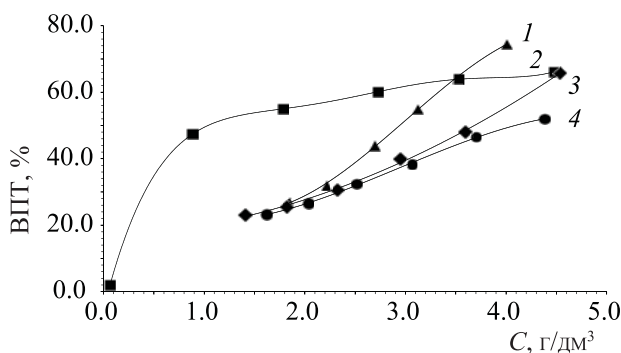


Рис. 7. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе 10 г/дм³ NaNO₃ с pH 7.0 (1) и в том же растворе, дополнительно содержащем хлорид (2), сульфат (3) и борат-ионы (4).

Такой же эффект присутствия хлорид-ионов наблюдается и в кислой среде (рис. 8). Однако в данных условиях он выражен слабее ввиду того, что в кислых средах хлорид-ионы окисляются на аноде с выделением газообразного хлора, который ввиду относительно низкой растворимости в воде выводится из раствора с газовой фазой.

В табл. 1 приведены значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr на синтетическом цеолите NaA в исходном растворе состава, г/дм³: NaNO₃ 10, оксалат-ион 2.0, pH 7.0 и в растворе приведенного состава после электрохимического окисления. Условия ЭХО: $I = 0.8$ А, $U = 2.9$ В, время 6 ч.

Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr на синтетическом цеолите NaA в исходном растворе и после проведения ЭХО ($I = 0.8$ А, $U = 2.9$ В, время 6 ч)

Полученные результаты показывают, что при проведении электрохимического окисления концентрация оксалат-ионов снижается более, чем в 10 раз, при этом коэффициент распределения ^{90}Sr на синтетическом цеолите NaA увеличивается примерно в 4 раза.

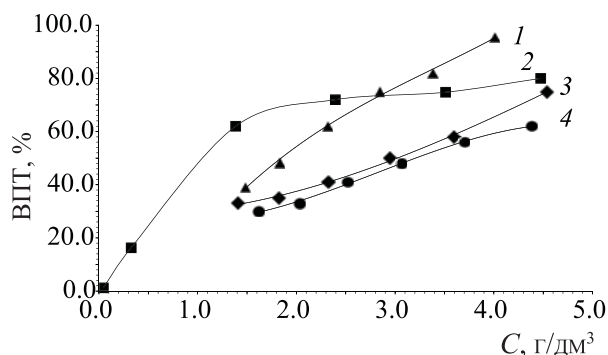


Рис. 8. Зависимость выхода по току (ВПТ) от концентрации оксалат-ионов в растворе 10 г/дм³ NaNO₃ с pH 3.0 (1) и в том же растворе, дополнительно содержащем хлорид (2), сульфат (3) и борат-ионы (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что метод электрохимического окисления (ЭХО) с использованием электрохимического модульного элемента МБ-11Т-06 может быть использован для удаления оксалат-ионов из водных растворов. Деструкция оксалат-ионов происходит за счет их анодного окисления, а также за счет взаимодействия с продуктами анодного окисления воды – молекулярным и атомарным кислородом, гидроксил-радикалами, пероксидом водорода, обладающими высокой окислительной способностью.

Эффективность ЭХО зависит от pH раствора, плотности тока, а также присутствия посторонних анионов. Электрохимическое окисление наиболее эффективно протекает в слабокислых средах при анодной плотности тока не более 160 А/м². Присутствие хлорид-ионов в обрабатываемом растворе в нейтральных и слабокислых средах приводит к увеличению скорости электрохимической деструкции оксалат-ионов. В присутствии сульфат- и борат-ионов эффективность ЭХО во всем исследованном диапазоне pH (3–10) несколько снижается. Проведение электрохимического окисления оксалат-содержащего раствора в течение 6 ч позволяет увеличить коэффициент распределения ⁹⁰Sr на синтетическом цеолите NaA примерно в 4 раза.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Милютин В.В., Гелис В.М., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 1. С. 60–61.
3. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. думка, 1983. 240 с.
4. *Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г.* Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 363 с.
5. *Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Милютин В.В., Ершов Б.Г.* // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 319–322.
6. *Фиошин М.Я., Смирнова М.Г.* Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981. 2-е изд. 212 с.
7. *Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М.* Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
8. *Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е.* // Четвертая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Озерск, 2003. С. 189.
9. *Бахир В.М., Задорожний Ю.Г.* Патент RU 2078737. Заявл. 26.05.1994. Оpubл. 10.05.1997.
10. *Бахир В.М., Задорожний Ю.Г.* Патент RU 2091320, Заявл. 9.02.1996. Оpubл. 27.09.1997.
11. *Бахир В.М.* // Водоснабжение и канализация. 2010. № 3–4. С. 56–62.
12. *Бахир В.М.* Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология. М: ВИВА-СТАР, 2014. 512 с.
13. *Милютин В.В., Гелис В.М., Козлитин Е.А., Дмитриев С.А., Адамович Д.В.* // Шестая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2009»: Тез. докл. М., 12–16 октября 2009 г. Озерск: Маяк, 2009. С. 279.
14. *Савкин А.Е., Моренова А.Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И.* // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 4. С. 363–365.
15. *Зимон А.Д., Пикалов В.К.* Дезактивация. М.: ИздАТ, 1994. 336 с.
16. *Матюха В.А., Матюха С.В.* Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. М.: ИздАТ, 2008. 3-е изд. 607 с.
17. *Якименко Л.М.* Электролиз воды. М.: Химия, 1970. 264 с.
18. *Никитин И.В.* Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1985. 104 с.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ ФОРМЫ ПИКА В ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. Б. Л. Жуйков*

*Институт ядерных исследований РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября, д. 7а
e-mail: bz@inr.ru

Получена 28.04.2020, после доработки 13.09.2020, принята к публикации 21.09.2020

Предложена модель для расчета формы термохроматографического пика на основе уравнения кинетики адсорбции–десорбции для ультрамикроколичеств веществ. С использованием ряда предположений о характере процесса, которые могут быть справедливы в определенном диапазоне параметров эксперимента, получено аналитическое решение кинетического уравнения. Полученные теоретические выражения описывают разные варианты термохроматографии – при быстром введении адсорбата в колонку, при постоянном вводе адсорбата (фронтальная термохроматография) и при экспоненциальном вводе. Показана зависимость формы пика от различных параметров экспериментов – энтальпии адсорбции, времени проведения термохроматографии, величины температурного градиента и др. Теоретические расчеты сравниваются с экспериментальными данными по разделению радионуклидов и результатами расчетов, полученных методом Монте-Карло с использованием другой существующей модели.

Ключевые слова: газовая хроматография, термохроматография, сверхтяжелые элементы

DOI: 10.31857/S0033831121040079

Термохроматография – осаждение веществ на колонке с температурным градиентом – является эффективным газохроматографическим методом разделения, который также позволяет в одном эксперименте определить теплоту адсорбции (десорбции) сразу нескольких веществ на определенной поверхности. Этот метод уже давно нашел широкое применение в радиохимии, в особенности при разделении радиоизотопов различных элементов и изучении свойств новых элементов с состоянием «без носителя» [1–3]. Для теоретической оценки возможностей разделения важно определить как положение максимума термохроматографического пика, так и его ширину и форму.

Максимум термохроматографического пика для ультрамикроколичеств веществ определяется из формул, выведенных в предположении об установлении адсорбционного равновесия (например, [4, 5]), что является термодинамическим подходом.

Расчет формы термохроматографического пика – более сложная задача. В предположении, что в районе пика при фронтальной термохроматографии (постоянный ввод адсорбата в колонку) устанавливается адсорбционное равновесие, форма пика будет представлять собой изобару адсорбции, резко обрывающуюся со стороны низких температур: $b \exp(\Delta H_d^0/RT)$, где T – абсолютная температура в точке колонки (К), ΔH_d^0 – энтальпия десорбции, R – универсальная газовая постоянная, а коэффициент b будет определяться соотношением параметров скорости адсорбции и десорбции. Предположение об установлении адсорбционного равновесия представляется допустимым для определения приблизительного положения пика и его максимума при температуре T_a , но оно, очевидно, слишком грубое для описания реальной формы пика.

Подход, развитый для решения этого вопроса И. Зварой [1, 6], включает моделирование поведе-

ния отдельных атомов методом Монте-Карло исходя из оценок коэффициентов диффузии и характеристик турбулентности, которые в ряде случаев трудно оценить. В данной работе используется другой, кинетический подход, впервые предложенный в работе [7].

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Процесс адсорбции–десорбции молекул с поверхности можно описать следующим уравнением:

$$\partial N/\partial t = W_a - W_d, \quad (1)$$

где $N(t, T)$ – концентрация молекул на поверхности во время t в точке колонки с температурой T ; W_a и W_d – скорости адсорбции и десорбции соответственно.

В том случае, когда скорость адсорбции определяется из молекулярно-кинетических соотношений по соударениям с поверхностью, эту скорость можно записать как

$$W_a = \alpha C(RT/2\pi M)^{1/2}, \quad (2)$$

где C – концентрация молекул в газовой фазе; α – коэффициент аккомодации (прилипания) при соударении молекул или атомов адсорбата с поверхностью; M – молекулярная масса адсорбата.

Скорость десорбции определяется следующим выражением:

$$W_d = N \nu \exp(-E_d^0/RT),$$

где ν – частота колебаний молекул адсорбата на поверхности адсорбента $\nu = 1/\tau_0$, τ_0 – период колебаний; E_d – энергия активации десорбции, которую в случае неактивированной адсорбции можно принять равной стандартной энтальпии десорбции ΔH_d^0 ($\Delta H_d^0 = -\Delta H_a^0$, $\Delta H_d^0 > 0$), тогда

$$W_d = N \nu \exp(-\Delta H_d^0/RT). \quad (3)$$

При равновесии $\partial N/\partial t = 0$. В термодинамическом подходе – в предположении об установлении адсорбционного равновесия и в случае линейного распределения температуры по колонке – температура осаждения (температура максимума термохроматографического пика) T_a (К) определяется из соотношения [4]

$$(t_a Qg/sT_0) \exp(\Delta S_d^0/R) = Ei^*(\Delta H_d^0/RT_a) - Ei^*(\Delta H_d^0/RT_{st}), \quad (4)$$

где ΔS_d^0 – стандартная энтропия десорбции; t_a – продолжительность транспортировки адсорбата по колонке; Q – расход газа-носителя при стандартных условиях (обычно при давлении 1 бар и $T_0 = 298$ К); T_{st} – стартовая температура колонки, К; T_0 – стандартная температура колонки, 289 К; g – величина температурного градиента ($T = T_{st} - gl$), $g > 0$; s – поверхность стационарной фазы на единицу длины колонки; $Ei^*(z)$ – интегральная показательная функция: $Ei^*(z) = e^z/z(1 + 1/z + 1/z^2 + \dots)$.

Можно предложить ряд простых аппроксимаций уравнения (1), связывающего T_a , ΔH_d , ΔS_d^0 и параметры эксперимента [5, 8–10]. Достаточно точное приближение этого уравнения при реальных параметрах экспериментов:

$$\Delta H_d^0/RT_a = \Delta S_d^0/R + \ln(0.11tQg/s). \quad (5)$$

Если скорость адсорбции определять из молекулярно-кинетических соотношений, то

$$\Delta S_d^0 = R \ln [s_0 \nu (2\pi M/RT_a)^{1/2}]. \quad (6)$$

Здесь s_0 – стандартное значение площади колонки на единицу ее длины (принимается равным $1 \text{ см}^2/\text{см}$); ν – частота колебаний адсорбированной молекулы по нормали к поверхности, которую обычно принимают равной частоте вибрации кристаллической решетки фонона в веществе сорбента – около 10^{12} – 10^{13} с^{-1} [4].

В работе [5] используется другое приближение: эффективная ν принимается равной частоте колебания молекул адсорбата на поверхности стационарной фазы такого же химического состава. Тогда эффективную $\nu_{\text{eff}} = \nu/\alpha$ можно оценить из термодинамических данных:

$$\nu_{\text{eff}} = 3.7 \times 10^9 \rho^{-2/3} M^{1/6} T^{-1/2} \exp(\Delta S_s^0/R), \quad (7)$$

где ΔS_s^0 – стандартная энтропия сублимации вещества адсорбата, ρ – плотность вещества адсорбата ($\text{г}/\text{см}^3$). Рассчитанная при таком подходе из экспериментальных данных ΔH_d^0 очень хорошо коррелирует с ΔH_s^0 .

Энтальпию десорбции и ν_{eff} также можно определить из специально поставленных термохроматографических экспериментов (по зависимости температуры осаждения от t и Q) или из экспериментов по изотермической газовой хроматографии.

Таким образом, зная ν_{eff} или ΔS_d^0 и используя корреляцию между корреляцию между ΔH_d^0 и ΔH_s^0 ,

можно теоретически рассчитать температуру максимума термохроматографического пика T_a по уравнению (5).

При рассмотрении формы термохроматографического пика уже нельзя предполагать установление равновесия между газовой и адсорбированной фазами, т.е. в уравнении (1) $\partial N/\partial T \neq 0$, и оно в аналитическом виде не решается. Однако для упрощения можно делать некоторые дополнительные предположения о характере процесса, учитывая реальное соотношение параметров, обычно используемых в экспериментах. Это позволяет вывести аналитическое выражение для формы пика. Как будет показано ниже, полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом.

Уравнение баланса вещества в точке колонки с температурой T (расход газа здесь соответственно QT/T_0) будет иметь следующий вид:

$$\partial N/\partial t = (\partial C/\partial T)gQT/T_0. \quad (8)$$

Рассмотрим процесс транспорта адсорбата при термохроматографии в гладкой трубке ($\sigma = \pi d$, d – диаметр колонки). Сделаем предположение, что концентрация исследуемого вещества в газовой фазе C над точкой с температурой T определяется лишь десорбцией адсорбата с некоторого небольшого предыдущего отрезка длины колонки $\Delta l = \theta/g$ (эффективное значение температурного отрезка θ оценим ниже). Очевидно, это предположение может быть справедливым лишь при небольших скоростях, при отсутствии «проскока» в ламинарном течении газа, при не очень высоком температурном или, наоборот, при не очень низком температурном градиенте, либо когда в транспорте адсорбата по колонке весьма существенную роль играет диффузия по поверхности трубки (в последнем случае можно говорить о некоторой эффективной энергии активации десорбции–диффузии E_d , а не об энтальпии десорбции ΔH_d^0).

Рассмотрим теперь случай, когда в начальный момент времени все вещество адсорбата $N_{\theta,0}$ распределено вблизи точки T в отрезке $[T + \theta, T]$ и нет переноса адсорбата непосредственно из более высокотемпературной части колонки. Тогда, считая, что θ мало ($-\partial C/\partial T \cong C/\theta$), из уравнения баланса вещества по трубке (5) получаем:

$$-C/\theta = (\partial N_{\theta}/\partial t)T_{\theta}/(QgT). \quad (9)$$

Подставляем отсюда значение C в (1) с учетом (2) и (3):

$$\partial N_{\theta}/\partial t = -(\partial N_{\theta}/\partial t)\alpha s \theta T_{\theta}/[(QgT)(RT/2\pi M)^{1/2}] - N_{\theta}v \exp(-\Delta H_d^0/RT) \quad (10)$$

Уравнение (10) легко решить методом разделения переменных. Разделяя N_{θ} и t и интегрируя по t , получаем

$$N_{\theta}/N_{\theta 0} = \exp[-ht \exp(-\Delta H_d^0/RT)], \quad (11)$$

где

$$h = v/[\alpha s \theta T_{\theta}(RT/2\pi M)^{1/2}/(QgT) + 1]. \quad (12)$$

Формула (11) показывает, как уменьшится концентрация адсорбата через время t у точки T , если не будет дополнительного переноса адсорбата в отрезок $[T + \theta, T]$.

Рассмотрим теперь процесс термохроматографии в случае быстрого испарения адсорбата из стартовой точки.

Сделаем предположение, что по прошествии достаточно большого времени t с момента полного испарения со старта форма пика в этом случае (и только в этом случае) мало зависит от закона испарения и от первоначального распределения адсорбата в высокотемпературной части колонки, т.е. это вариант быстрого ввода адсорбата в колонку. Для точки T в зоне пика в момент времени t доля вещества, не прошедшего за эту точку, будет

$$(1/g)(\int N dT)/n_0$$

(n_0 – общее количество адсорбата). По последнему предположению такая же часть останется, если весь адсорбат будет сосредоточен вблизи точки T в отрезке $[T + \theta, T]$. Тогда из (11) получаем:

$$(1/g)(\int_{T_s}^T N dT)/n_0 = \exp[-ht \exp(-\Delta H_d^0/RT)] \quad (13)$$

Дифференцируем по T , предполагая слабую зависимость h и θ от T по сравнению с зависимостью $\exp(\Delta H_d/RT)$, получаем аналитическое выражение для N в случае быстрого ввода:

$$N = n_0 g \exp[-ht \exp(-\Delta H_d/RT)] \cdot ht \exp(-\Delta H_d/RT) \cdot \Delta H_d/RT^2. \quad (14)$$

Интеграл этой функции по T от 0 до ∞ равен n_0 , т.е. площадь всего пика соответствует общему количеству адсорбата.

Для определения максимума пика (условие $\partial N/\partial T = 0$ в точке T_a) дифференцируем (14) по T и находим

$$\Delta H_d/RT_a = \ln \{vt[\alpha s \theta T_0(RT_a/2\pi M)^{1/2}/(QgT_a) + 1]^{-1}[1 - 2RT_a/\Delta H_d]^{-1}\}. \quad (15)$$

Исходя из того, что $\Delta H_d^0/RT_a \approx 33$, при обычных значениях параметров [5] можно принять

$$\Delta H_d/RT_a \approx \ln \{vt[\alpha s \theta T_0(RT_a/2\pi M)^{1/2}/(QgT_a) + 1]^{-1}\}. \quad (16)$$

Чтобы оценить эффективное значение θ в формуле (12), приравняем это выражение к формуле, полученной для максимума T_a в случае равновесия. С учетом (5) и (6) получаем

$$\Delta H_d^0/RT_a = \ln [vtQg\Delta H_d^0/\alpha s T_0 T_a R(RT_a/2\pi M)^{1/2}]. \quad (17)$$

Приравнявая (16) и (17), с учетом $\Delta H_d^0/RT_a \approx 33$ получаем:

$$\theta = RT_a^2/\Delta H_d - T_a Qg(2\pi M/RT_a)^{1/2}/(\alpha s T_0) \approx RT_a^2/\Delta H_d \approx 9 \times 10^{-4} \Delta H_d/R. \quad (18)$$

Рассмотрим теперь общий случай, когда в колонку поступает $n(t)$ адсорбата в единицу времени. Величина n может быть постоянной в течение всего опыта (фронтальная термохроматография) или меняться в зависимости от времени t . Тогда представим N_{gen} как наложение серии пиков $N(\tau, T)$ при быстром испарении в интервале времени от 0 до t :

$$N_{\text{gen}} = \int_0^t N(t-\tau) n(\tau) d\tau, \quad (19)$$

где τ – переменная интегрирования по времени.

Из (14) и (19) получаем

$$N_{\text{gen}} = gh \exp(-\Delta H_d/RT) \Delta H_d/RT^2 \int_0^t \{n(\tau)(t-\tau) \exp[-h(t-\tau)\exp(-\Delta H_d/RT)]\} d\tau. \quad (20)$$

В случае фронтальной термохроматографии ($n(\tau) = n_{\text{fr}} = \text{const}$) интегрирование по частям дает

$$N_{\text{fr}} = n_{\text{fr}} g t \Delta H_d/RT^2 (1 - xe^{-x} - e^{-x})/x, \quad (21)$$

где $x = ht \exp(-\Delta H_d/RT)$.

В случае экспоненциального испарения из стартовой точки $n(t) = n_0 \exp(-bt)$, где b можно выразить как $[\ln(100/y)]/t$, а y – процентная доля адсорбата,

оставшегося в стартовой точке через время t . Тогда из (20) получаем

$$N_{\text{exp}} = n_0 g (\Delta H_d/RT^2) x e^{-x} (1/z^2) (e^z - z - 1) \ln(100/y), \quad (22)$$

где n_0 – общее количество адсорбата, $z = x - \ln(100/y)$. Таким образом, предложенная модель позволяет рассчитывать форму термохроматографического пика в определенном диапазоне параметров эксперимента, что наряду с температурой осаждения определяет возможности разделения различных веществ в термохроматографии.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМЫ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА И СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИ РАССЧИТАННОЙ ФОРМЫ ПИКА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Чтобы точно сравнить теоретические расчеты формы термохроматографического пика с экспериментальными данными, очевидно, требуется специальное исследование. Пока точные экспериментальные данные ограничены.

По данной модели адсорбат транспортируется в зоне пика в газе преимущественно вдоль стенок трубки. Важную роль в интерпретации играет величина условная величина θ (в К), характеризующая длину отрезка, за который «проскок» осаждаемого вещества в зоне пика не происходит. В принципе эту эффективную величину можно определить независимо, но мы ее здесь вычисляем исходя из положения, что максимум термохроматографического пика определяется термодинамическими характеристиками процесса адсорбции–десорбции. Например, в случае $\Delta H_d \sim 120$ кДж/моль (с параметрами эксперимента на рис. 1) величина θ получается около 13 К (температурный градиент – 20 К/см) при общей ширине пика примерно 170 К. В данном приближении эффективная величина практически определяется из уравнения для молекулярно-кинетического равновесия и поэтому существенно не зависит от коэффициента диффузии в газе. Очевидно, что принятые нами предположения более корректны при относительно низких скоростях газа в колонке, высоких температурах осаждения, небольшом диаметре трубки колонки и умеренном значении температурного градиента. При

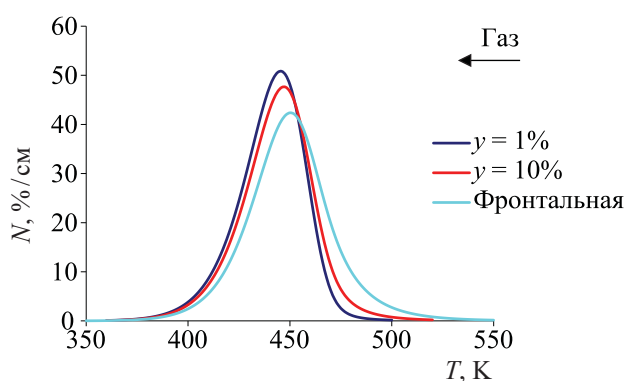


Рис. 1. Форма пика в случае фронтальной и экспоненциального ввода в колонку (y – остаток на старте при экспоненциальном вводе). Значения параметров: $\Delta H_d = 120$ кДж/моль, $g = 20$ К/см, $t_a = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, $\alpha = 1$.

таких значениях параметров эксперимента система близка к равновесной, и поэтому диффузия не столь существенна. В то же время при очень низком значении температурного градиента отрезок θ получится очень большим, что не отвечает физическому смыслу модели и не может служить для аппроксимации дифференцирования [в уравнении (9)]. А при очень высоком значении температурного градиента отрезок θ получится очень малым, и, очевидно, возможен весьма существенный «заброс» вещества не только из предыдущего отрезка.

При других параметрах эксперимента скорость адсорбции в существенной степени может определяться диффузией ультрамалого количества вещества в газе к стенкам, и величины θ и h должны зависеть от коэффициента диффузии [вместо значения из уравнения (18)]. Такой вариант модели, которая, возможно будет применима и в более широких случаях, также можно построить. Но тогда и температурное значение для максимума пика также должно несколько зависеть от параметров диффузии, и T_a может значительно отличаться от значений, рассчитанных по общепринятым формулам (4)–(6). Коэффициенты диффузии ультрамалых количеств веществ в газе довольно трудно рассчитать, и требуются специальные эксперименты для их определения.

Конкретные границы значений параметров для использования данного приближения можно достаточно обоснованно определить только после постановки специальных экспериментов.

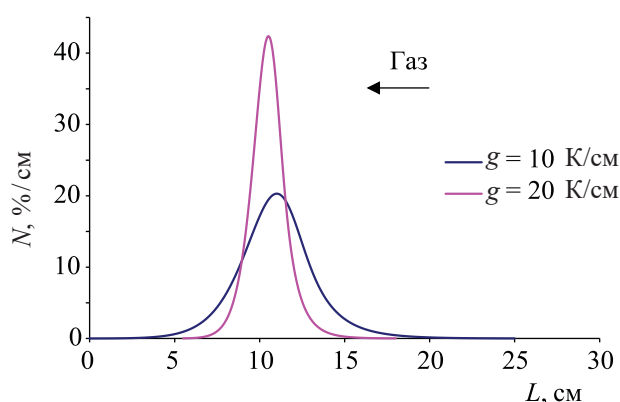


Рис. 2. Форма пика при различных значениях температурного градиента g при экспоненциальном вводе адсорбата в колонку ($y = 1\%$). Значения параметров: $\Delta H_d = 120$ кДж/моль, $t = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, $\alpha = 1$.

Рассмотрим некоторые закономерности в форме термохроматографического пика, следующие из данной модели.

На рис. 1 показана форма пика в зависимости от ввода адсорбата в колонку. Естественно, при экспоненциальном вводе адсорбата в колонку пик несколько уже. Но в силу сделанных в данной модели предположений более быстрый ввод адсорбата в колонку приводит лишь к незначительному сужению пика.

В случае фронтальной термохроматографии, когда T относительно велико (высокотемпературная часть пика), правые слагаемые в уравнении (21) стремятся к 0, и формула переходит в точности в изобару адсорбции $N \sim \exp(-\Delta H_d/RT)$. В низкотемпературной части пика $e^{-x} \rightarrow 1 - x$, и получаем, как и при других законах ввода адсорбата в колонку, что $N \sim 1/T^2 \exp(\Delta H_d/RT)$, т.е. в низкотемпературной зоне пика все еще происходит десорбция, определяемая в основном величинами ΔH_d и T . Таким образом, по данной модели получается, что от температурного градиента зависит не только высокотемпературная часть пика (что достаточно очевидно), но и низкотемпературная часть пика (в первом приближении – обратно пропорциональна, см. рис. 2). Из данной модели следует, что даже при резком температурном градиенте при точном анализе пиков можно достигнуть хорошего разделения.

По модели И. Звары [1, 6], форма низкотемпературной части пика определяется в основном коэффициентом диффузии и почти не зависит от

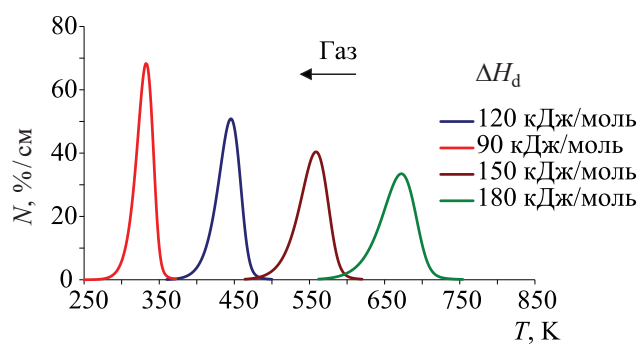


Рис. 3. Форма пика для разных значений энтальпии десорбции ΔH_d . Значения параметров: $g = 20$ К/см, $t = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, $\alpha = 1$, $\gamma = 1\%$.

температуры, поэтому данный подход критикуется в работе [1, с. 99–100]. Однако имеющиеся экспериментальные данные неоднозначны, и необходимы специальные эксперименты, чтобы определить, какая из моделей лучше описывает процесс.

Если вещество относительно легколетуче, оно образует значительно более острый пик за счет более низкого значения энтальпии десорбции ΔH_d (рис. 3). В экспериментах, например, в нашей работе [8], пик осаждения ртути, как правило, более острый, чем пики Pb, Bi, Tl.

В ряде других экспериментов, наоборот, низкотемпературные пики более широкие. Это объясняется тем, что очень часто в реальной постановке опыта величина температурного градиента уменьшается при понижении температуры. На рис. 4 по-

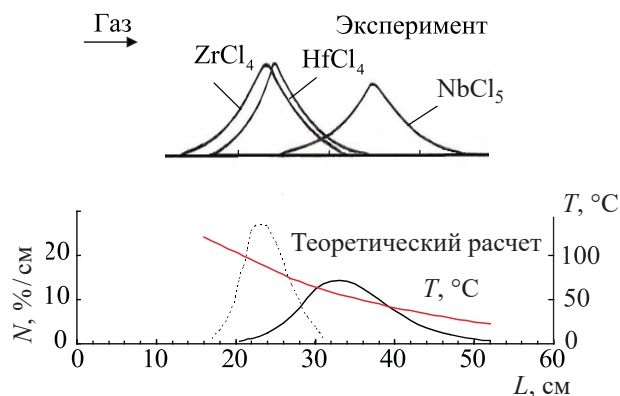


Рис. 4. Экспериментально измеренные формы пиков в режиме off-line при термохроматографии радионуклидов циркония, гафния и ниобия в виде хлоридов [9] (вверху) и теоретически рассчитанные по формуле (22) для тех же значений экспериментальных параметров (внизу). Учтены разные средние значения температурного градиента g для левых пиков ($ZrCl_4$ и $HfCl_4$) и правого пика ($NbCl_5$).

казан такой пример (экспериментальные данные из работы [9]), который хорошо согласуется с нашими расчетами, учитывающими, что температурный градиент по колонке изменяется.

При увеличении продолжительность транспортировки адсорбата по колонке t (или увеличении периода полураспада радионуклида в опытах, проведенных в режиме on-line) пик сдвигается в низкотемпературную область, при этом он несколько сужается (рис. 5).

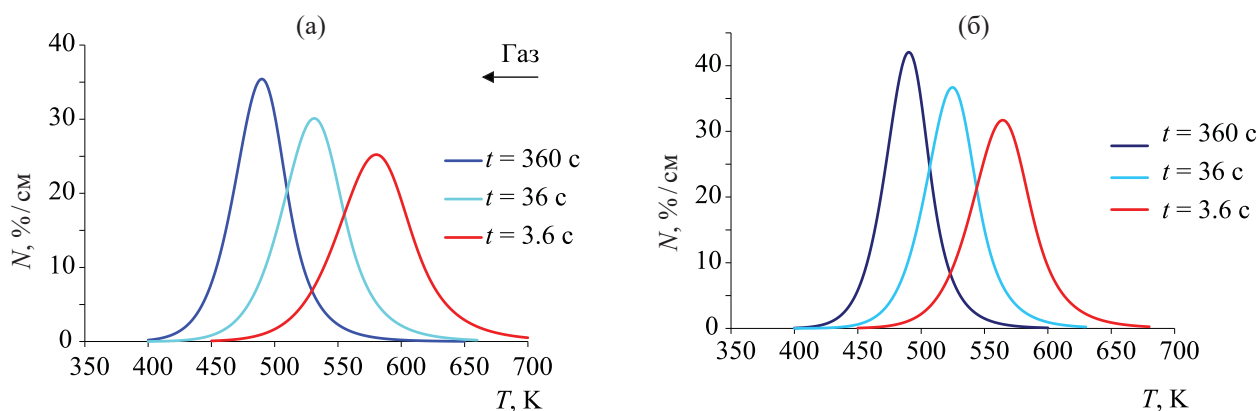


Рис. 5. Форма и положение пика в зависимости от времени проведения эксперимента (t) при различных значениях A (или ΔS_d^0) при сравнимых температурах осаждения. Значения параметров: $g = 20$ К/см, $t = 3600$ с, $Q = 20$ см³/с, $M = 200$, $s = 2$ см²/см, $v = 10^{13}$ с⁻¹, фронтальный ввод в колонку; (а) $\alpha = 1$ (т.е. $\Delta S_d^0 = 177$ Дж/моль·К), $\Delta H_d = 120$ кДж/моль; $\alpha = 1$, $\gamma = 1\%$; (б) $\alpha = 0.001$ (т.е. $\Delta S_d^0 \approx 235$ Дж/моль·К), $\Delta H_d = 142.5$ кДж/моль.

При малых значениях коэффициента accommodations α , т.е. при больших значениях энтропии ΔS_d^0 , положение пика меньше зависит от t , при этом форма пика при аналогичных температурах осаждения становится несколько более острая (ср. рис. 5, а, б).

Интересно рассмотреть случай активированной адсорбции, когда энтальпия десорбции является разницей между энергией активации десорбции и энергией активации адсорбции $\Delta H_d = E_{des} - E_{ads}$. Уравнение (10) тогда переходит в следующие:

$$\frac{\partial N_\theta}{\partial t} = -(\partial N_\theta / \partial t) \alpha s \theta T_0 [(QgT)(RT/2\pi M)^{1/2}] \exp(-E_{адс}/RT) - N_\theta v \exp(-E_{дес}/RT), \quad (23)$$

$$N_\theta / N_{\theta 0} = \exp[-h_a t \exp(-E_{дес}/RT)], \quad (24)$$

где

$$h_a = v / [\exp(-E_{адс}/RT) \alpha s \theta T_0 (RT/2\pi M)^{1/2} / (QgT) + 1]. \quad (25)$$

При небольшой энергии активации адсорбции, когда $\exp(-E_{адс}/RT) \alpha s \theta T_0 (RT/2\pi M)^{1/2} / (QgT) \gg 1$, эти уравнения переходят в аналогичные для неактивированной адсорбции, и форма и максимум пика должны мало отличаться от неактивированной адсорбции при той же ΔH_d . Однако уже при энергии активации адсорбции около 20 кДж/моль скорость адсорбции окажется существенно снижена. При $\exp(-E_{адс}/RT) \alpha s \theta T_0 (RT/2\pi M)^{1/2} / (QgT) \ll 1$ температура осаждения будет соответствовать не энтальпии реакции десорбции, как это принималось выше, а энергии активации десорбции $E_{дес}$, большей по величине, т.е. пик смещается в область более высокой температуры, не отвечающей ΔH_d , а форма пика будет несколько острее при той же температуре осаждения (большая величина h). Пик также будет медленнее двигаться по колонке (большая энергия активации десорбции затрудняет активный переход адсорбата в газовую фазу). Однако большая энергия активации адсорбции может приводить и к тому, что адсорбция будет осуществляться и по другому конкурирующему механизму при более низкой температуре. Это может привести, наоборот, к широкому, сложному по форме пику осаждения или к образованию отдельного пика при низкой температуре.

На форму пика могут влиять и другие факторы, которые не всегда можно описать в рамках предложенной нами модели. Например, мы наблюдали в некоторых экспериментах свидетельства того, что

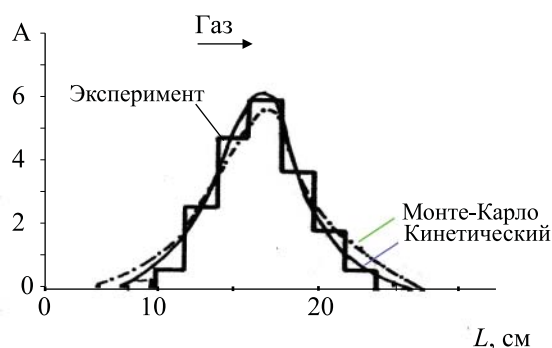


Рис. 6. Сравнение экспериментально измеренной формы пика бромид гафния-166 ($T_{1/2} = 350$ с) в токе $\text{Br}_2 + \text{VBr}_3$ в режиме on-line (гистограмма) [10] с теоретически рассчитанной с использованием кинетического подхода [формула (21)] и методом Монте-Карло [6].

адсорбат диффундирует внутрь материала колонки. Пик в этом случае сильно расширяется.

На рис. 6 приведено сравнение экспериментально измеренной формы пика для бромид гафния-166 ($T_{1/2} = 350$ с) в режиме on-line [10] с теоретически рассчитанной по кинетическому подходу [формула (21)] и по методу Монте-Карло [6]. Обе модели хорошо описывают экспериментальные данные в этом случае, однако для более детального рассмотрения необходимо провести специальное исследование.

При проведении термохроматографии в режиме on-line на ускорителе наличие ионов и радикалов в газе может изменять химическое состояние ультрамалых количеств разделяемых веществ. Под пучком ускоренных ионов могут синтезироваться иные соединения, чем в модельных экспериментах вне пучка. Влияние химического состояния и различных равновесных химических процессов на границе газ-твердое тело в термохроматографии подробно рассмотрено в работе [5].

Но при проведении экспериментов на пучке ускоренных ионов также и кинетика сорбции ионов и радикалов из газа на поверхность колонки в принципе может быть иной, чем кинетика сорбции атомов или молекул. Образование же радикалов в твердой фазе на поверхности колонки вне пучка ускоренных ионов вряд ли существенно, и их десорбция не должна повлиять на форму пика. По данной модели форма пика определяется в основном температурным фактором, который влияет гораздо больше на скорость десорбции, нежели на скорость адсорбции (если только скорость адсор-

бции не определяется химической реакцией с высокой энергией активации). Видимо, поэтому мы, как правило, не наблюдали существенной разницы формы термохроматографического пика при проведении модельных опытов и в опытах на ускорителе. Хотя в определенных химических системах такая разница возможна, и ее можно определить, сравнивая результаты экспериментов без пучка ионов и с пучком разной интенсивности.

В целом расчеты дают качественно правильные результаты и неплохо согласуются с экспериментом. Это говорит о том, что сделанные предположения и допущения достаточно реальны, причем не только в опытах off-line, где чаще используют малые скорости газа, но также и в опытах on-line, где скорости газа большие и скорость диффузии в газе должна играть большую роль.

В целом данная теоретическая модель, несмотря на свой приближенный характер, позволяет понять многие экспериментальные данные, полученные разными авторами для формы термохроматографического пика.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор признателен проф. И. Зваре за постановку задачи и конструктивную критику.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvara I.* The Inorganic Radiochemistry of Heavy Elements. Springer, 2008. 225 p.
2. *Merinis J., Bouissieres G.* // *Anal. Chim. Acta.* 1961. Vol. 25, N. 5. P. 498–504.
3. *Bayar B., Vocilka I., Zaitseva N.G., Novgorodov A.F.* // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1978. Vol. 34. P. 63–74.
4. *Eichler B., Zvara I.* // *Radiochim. Acta.* 1982. Vol. 30. P. 233–238.
5. *Жуйков Б.Л.* // *Радиохимия.* 2019. Т. 61. С. 386–396.
6. *Zvara I.* // *Radiochim. Acta.* 1985. Vol. 38. P. 95–101.
7. *Жуйков Б.Л.* Методы разделения летучих элементов и оксидов в поиске сверхтяжелых элементов и при получении радиоизотопов: Дис. ... к.х.н. М.: МГУ, химический ф-т, 1982. 233 с.
8. *Жуйков Б.Л.* Разделение летучих элементов и оксидов: термохроматография и использование химических фильтров: Сообщ. ОИЯИ P12-82-63. Дубна, 1982. 20 с. Report ORNL-TR-5125. Oak Ridge, USA, 1984.
9. *Ким У Зин, Тимохин С.Н., Звара И.* // *Isotopenpraxis.* 1988. Vol. 24. P. 30.
10. *Звара И., Айхлер Б., Доманов В.П., Жуйков Б.Л. и др.* // Междунар. школа-семинар по физике тяжелых ионов (Алушта, 1983). Сообщение ОИЯИ D7-83-644. Дубна, 1983. С. 76–85.

ЭКСТРАКЦИЯ U(VI), Th(IV) И РЗЭ(III) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ БИС [(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)АЦЕТАМИДО]АЛКАНАМИ

© 2021 г. А. Н. Туранов^{а,*}, В. К. Карандашев^б, А. Н. Яркевич^в

^аИнститут физики твердого тела РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2
*e-mail: turanov@issp.ac.ru

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 6

^вИнститут физиологически активных веществ РАН,
142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, 1

Получена 23.12.2019, после доработки 10.03.2019, принята к публикации 17.03.2020

Установлено, что объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NAlk}$ – через амидный атом азота алкиленовым мостиком приводит к заметному увеличению экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов. Определена стехиометрия извлекаемых комплексов. Рассмотрено влияние строения экстрагента, концентрации HNO_3 в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность извлечения ионов РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в органическую фазу.

Ключевые слова: экстракция, уран(VI), торий(IV), РЗЭ(III), карбамоилметилфосфиноксиды.

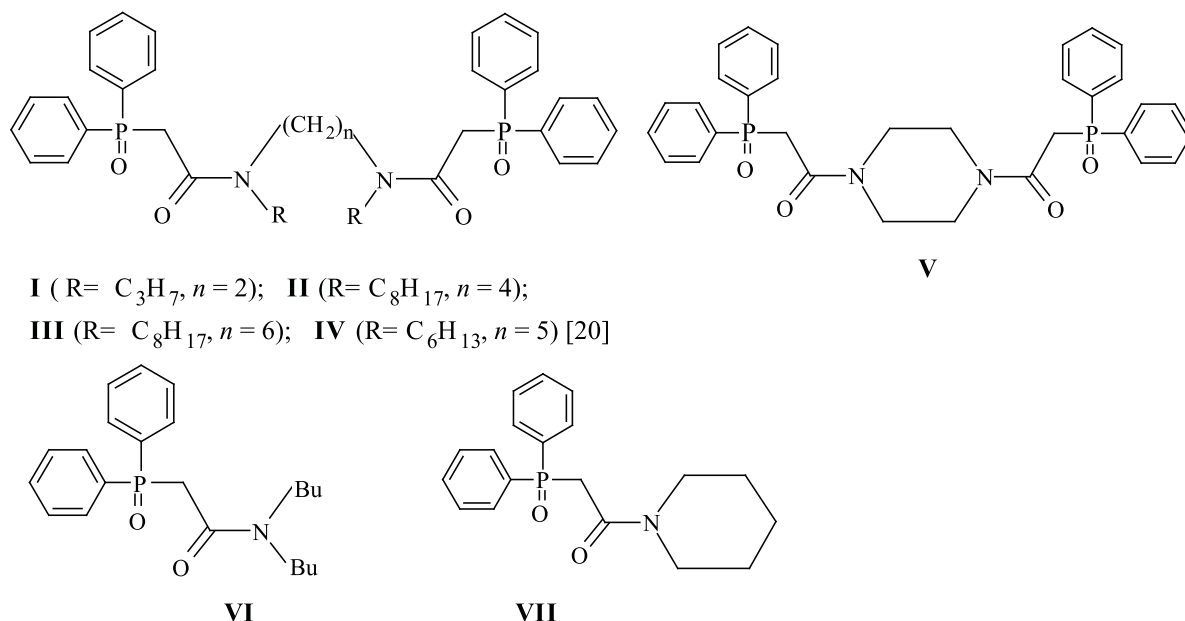
DOI: 10.31857/S0033831121040080

Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, в частности, диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксиды (КМФО), обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и редкоземельным элементам (РЗЭ) в азотнокислых средах и используются для извлечения и концентрирования этих элементов в экстракционных [1, 2] и сорбционных [3] системах. Влияние строения КМФО на их экстракционную способность и селективность изучено достаточно подробно [4–8].

В последнее время возрос интерес к использованию в экстракционной практике полифункциональных фосфорорганических реагентов [9–13]. Показано, что лиганды, полученные присоединением нескольких групп КМФО к пространственно предорганизованной структурной основе, обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к ионам актинидов и РЗЭ(III), чем сами КМФО [14].

Экстракционная способность соединений с двумя КМФО-фрагментами в значительной мере определяется характером соединения этих фрагментов в молекуле. Показано, что 1,7-бис(дибутилкарбамоил)-1,7-бис(дифенилфосфинил)гептан, молекула которого содержит две координирующие группы $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{NBu}_2$, соединенные через метиновые группы пентаметиленовой цепочкой, мало отличается по своей экстракционной способности по отношению к Am(III) [15] и РЗЭ(III) [16] в азотнокислых средах от КМФО $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$. С другой стороны, объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$ – через амидный атом азота ди- или триэтиленгликолевой цепочкой [17], а также алкиленовым [18] или ариленовым мостиком [19] приводит к заметному увеличению экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов. Существенным недостатком таких реагентов является низкая растворимость в органических растворителях. Замена атома водорода в амидных группах таких реагентов на алкильные радикалы

Схема 1.



приводит к существенному увеличению растворимости соединения $Ph_2P(O)CH_2C(O)N(C_6H_{13}) \cdot (CH_2)_5N(C_6H_{13})C(O)CH_2P(O)Ph_2$ в органических растворителях [20]. Влияние длины алкиленового мостика между координирующими КМФО-фрагментами в молекуле экстрагента на его экстракционную способность до настоящего времени не рассматривалось.

Цель данной работы – исследовать влияние характера соединения КМФО-фрагментов (Схема 1) в молекуле экстрагента на эффективность экстракции РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. Для этого рассмотрено межфазное распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) между растворами HNO_3 и органической фазой, содержащей соединения I–III, отличающиеся длиной алкиленового мостика между координирующими фрагментами, а также соединение V с пиперазиновым фрагментом между фрагментами КМФО. Эффективность экстракции ионов металлов этими экстрагентами сопоставлена с эффективностью их экстракции монофосфорильными аналогами VI и VII, а также с литературными данными по экстракции ионов металлов соединением IV [20] в сопоставимых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–III, V, VI и VII получены известными методами [21, 22]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан, нитробензол и *o*-ксилол марки х.ч. без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам.

Распределение РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в экстракционных системах изучали на модельных растворах 0.3–7.0 моль/л HNO_3 . Исходные водные растворы с концентрацией каждого элемента 2×10^{-6} моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением HNO_3 до требуемой концентрации. Используемые реактивы соответствовали марке х.ч.

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $21 \pm 1^\circ C$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

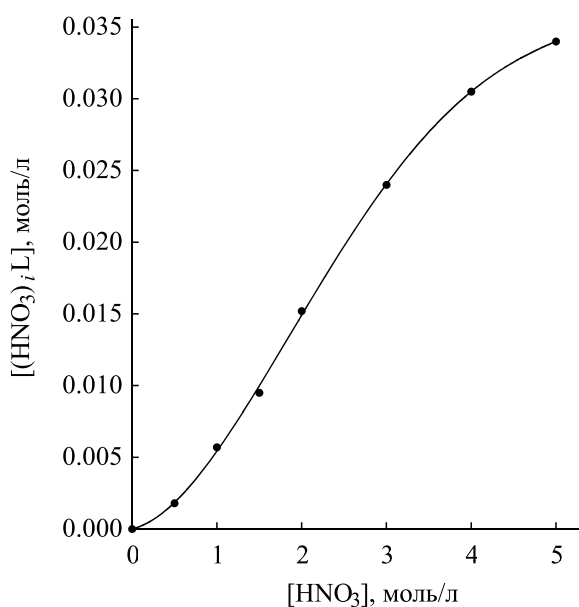


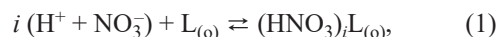
Рис. 1. Экстракция азотной кислоты растворами 0.01 моль/л соединения II в дихлорэтане.

Содержание РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Electron, США) по ранее описанной методике [23]. Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Коэффициенты распределения элементов рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH. Концентрацию HNO₃ в равновесной органической фазе определяли таким же образом после реэкстракции HNO₃ водой. Параллельно определяли содержание HNO₃ в органической фазе при экстракции кислоты чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расче-

те общей концентрации комплексов HNO₃ с экстрагентом в органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку экстракция ионов металлов из азотнокислых растворов нейтральными фосфорорганическими соединениями сопровождается взаимодействием HNO₃ с экстрагентом, предварительно исследована экстракция HNO₃ раствором соединения II. Данные по распределению HNO₃ между ее водными растворами и раствором соединения II в дихлорэтане (рис. 1) указывают на то, что при [HNO₃] > 4 моль/л отношение концентрации HNO₃, связанной в комплексы с экстрагентом, и исходной концентрации экстрагента в органической фазе превышает 3, т.е. в комплексообразовании с HNO₃ участвуют все группы P=O и C=O молекулы экстрагента (L). Исходя из этого процесс экстракции HNO₃ может быть описан уравнениями



где символами (o) обозначены компоненты органической фазы, $i = 1, 2, 3$ и 4 – число молекул HNO₃ в экстрагируемом сольвате. Эффективные константы экстракции HNO₃ (K_1, K_2, K_3 и K_4) выражаются как

$$K_i = [(\text{HNO}_3)_i\text{L}]/([\text{L}]a^i), \quad (2)$$

где a – активность HNO₃ в равновесной водной фазе ($a = [\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\pm}^2$); $[\text{L}]$ – равновесная концентрация свободного экстрагента в органической фазе). Значения K_1, K_2, K_3 и K_4 , рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

$$y/[\text{L}]_{(\text{исх})} = (K_1a + 2K_2a^2 + 3K_3a^3 + 4K_4a^4)/(1 + K_1a + K_2a^2 + K_3a^3 + K_4a^4). \quad (3)$$

(где y – общая концентрация комплексов HNO₃ с экстрагентом в органической фазе, $[\text{L}]_{(\text{исх})}$ – исходная концентрация экстрагента), приведены ниже. Для сравнения приведены значения K_1 и K_2 для КМФО VI.

Эффективные константы экстракции HNO₃ растворами соединений II и VI в дихлорэтане

Соединение	K_1	K_2	K_3	K_4
II	2.60 ± 0.09	0.43 ± 0.03	0.081 ± 0.006	0.0029 ± 0.0003
VI [8]	1.01	0.0339		

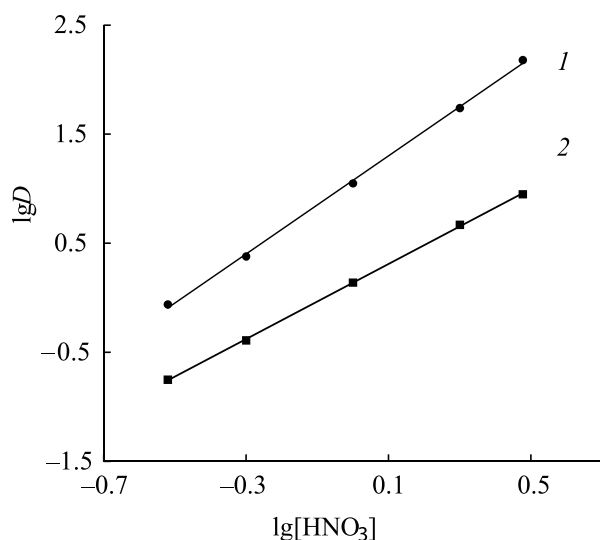


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Th (1) и U (2) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.001 моль/л соединения II в дихлорэтане.

Можно видеть, что соединение II обладает более высокой экстракционной способностью по отношению к HNO_3 по сравнению с КМФО VI, что связано с увеличением числа донорно-активных групп в его молекуле. Это приводит к более заметному снижению концентрации свободного экстрагента II в органической фазе, чем в системе с КМФО VI.

Рассмотрено влияние концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе на изменение коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) при экстракции раствором соединения II в дихлорэтане (рис. 2). Увеличение концентрации HNO_3 сопровождается ростом D_U и D_{Th} , что соответствует экстракции этих ионов в виде координационно-сольватированных нитратов [1]. Аналогичный характер зависимостей D_U – $[\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции растворами КМФО VI [2]. Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 3) показали, что бис-КМФО I–III экстрагируют U(VI) из азотнокислых растворов в основном в форме моносольтатов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_U$ – $\lg[L]$ равен 1.0 ± 0.1). В аналогичных условиях бис-КМФО V, а также КМФО VII и VI [2] экстрагируют U(VI) в виде моно- и дисольватов. Th(IV) экстрагируется соединением II из раствора 3 моль/л HNO_3 в виде дис-

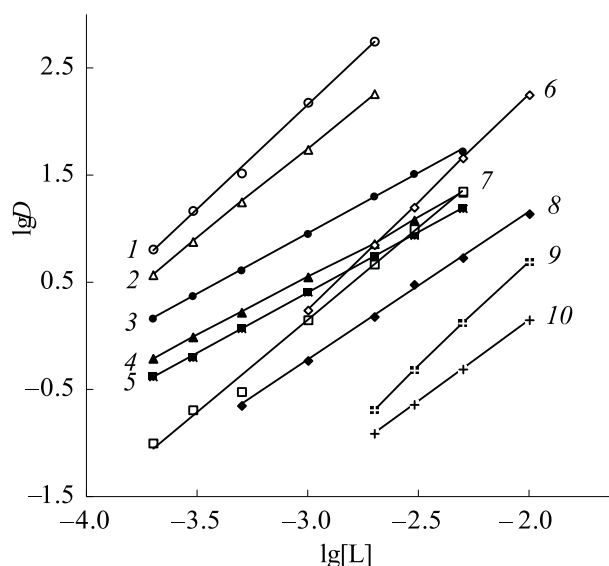


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th (1, 2, 6, 7, 9) и U (3–5, 8, 10) от концентрации соединений I (5, 7), II (1, 3), III (2, 4), V (9, 10) и VII (6, 8) в дихлорэтане при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

ольвата, а соединениями I и III – в форме моно- и дисольватов (тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Th}$ – $\lg[L]$ равен 1.68 ± 0.1). В таких же условиях бис-КМФО V, а также КМФО VII экстрагируют Th(IV) в виде дисольватов (рис. 3).

Для сравнения экстракционной способности соединений I–VII по отношению к U(VI) и Th(IV), а также фактора разделения тория и урана ($\beta_{Th/U} = D_{Th}/D_U$) в табл. 1 представлены данные по экстракции U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов в сопоставимых условиях.

Можно видеть, что характер объединения координирующих фрагментов в молекуле экстрагентов I–V существенно влияет на эффективность экстрак-

Таблица 1. Коэффициенты распределения U(VI) и Th(IV) при их экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 растворами 0.002 моль/л экстрагентов в дихлорэтане

Экстрагент	$\lg D_{Th}$	$\lg D_U$	$\beta_{Th/U}$
I ($n = 2$)	0.67	0.74	0.85
II ($n = 4$)	2.75	1.30	28.2
IV ($n = 5$) [20]	2.75	1.18	37.1
III ($n = 6$)	2.26	0.86	25.1
V	–0.69	–0.91	1.7
VI [16]	1.70	0.32	24.0
VII	0.85	0.18	4.7

ции U(VI) и Th(IV). Экстракционная способность бис-КМФО V, в молекуле которого координирующие карбамоильные группы заблокированы жестким пиперазиновым фрагментом, значительно снижается по сравнению с его моно-аналогом VII. Зависимость D_U и D_{Th} от числа метиленовых групп (n) в алкиленовом мостике между двумя координирующими группами $Ph_2P(O)CH_2C(O)NAlk$ носит немонотонный характер. Вероятно, для эффективных экстрагентов II–IV некоторое влияние оказывают также стерические факторы, связанные с размером свободного алкильного радикала R при атоме азота. Максимальные значения D наблюдаются при $n = 4$ при экстракции U(VI) и $n = 4$ и 5 при экстракции Th(IV). Особенно заметно влияние уменьшения длины алкиленового мостика в молекуле соединения I проявляется при экстракции Th(IV), который экстрагируется соединением I даже хуже, чем его моно-аналогом – КМФО VI. Это может быть связано как с наличием стерических препятствий для комплексообразования с участием

связанных через атом азота карбамоильных фрагментов, так и со снижением донорной способности координирующих групп экстрагента I вследствие действия индукционного эффекта. С увеличением n от 2 до 4 это действие ослабляется, и величина D_{Th} резко возрастает. Снижение D_U и D_{Th} при увеличении n от 5 до 6 может быть связано с увеличением расстояния между координирующими центрами молекулы экстрагента, что препятствует полидентатной координации с ионом металла.

Аналогичные зависимости эффективности экстракции РЗЭ(III) растворами соединений I–VII от их строения получены при сравнении значений D_{Ln} при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 (рис. 4). Соединения I–IV экстрагируют РЗЭ(III) более эффективно, чем их моно-аналог VI. Одной из причин этого может быть участие дополнительной координирующей группы в комплексообразовании с ионами Ln^{3+} . Однако это предположение требует подтверждения путем проведения структурных исследований экстрагируемых комплексов. Наибольшие

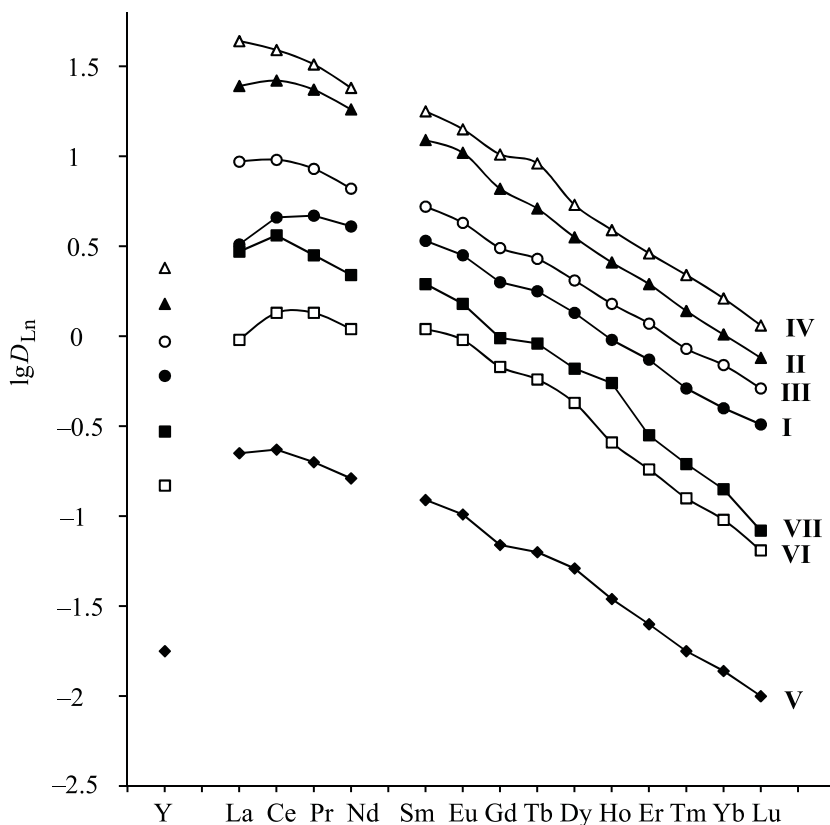


Рис. 4. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) растворами 0.025 моль/л соединений I–III, IV [20] и V, 0.05 моль/л соединений VI и VII в дихлорэтаноле из растворов 3 моль/л HNO_3 .

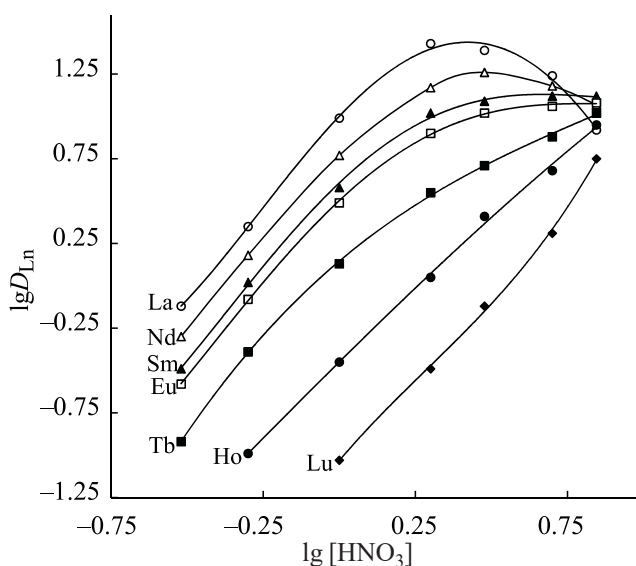


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции растворами 0.025 моль/л соединения II в дихлорэтано.

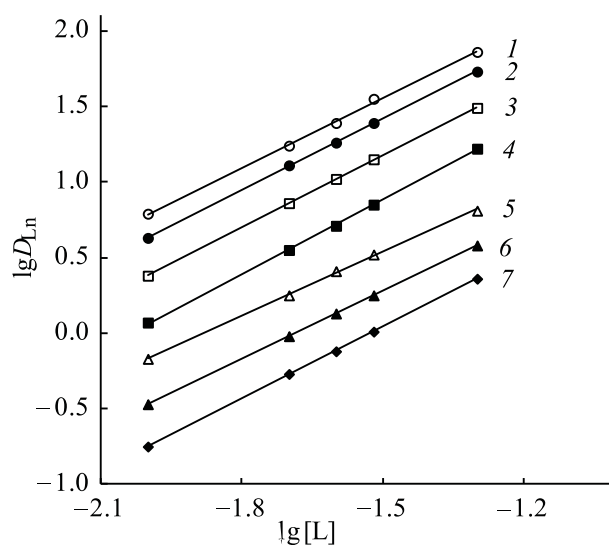


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ(III) от концентрации соединения II в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 .

значения D_{Ln} наблюдаются при экстракции соединением IV (рис. 4). Экстракционная способность бис-КМФО V значительно снижается по сравнению с его моно-аналогом VII.

При экстракции соединениями I–VII в области умеренной концентрации HNO_3 наблюдается тенденция уменьшения D_{Ln} с увеличением атомного номера (Z) РЗЭ (рис. 4). Такой же характер зависимости D_{Ln} – Z отмечался ранее при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО [6, 24, 25] и был объяснен увеличением энергии гидратации ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [6].

При изучении влияния концентрации HNO_3 в водной фазе на экстракцию РЗЭ(III) раствором соединения II в дихлорэтано получена зависимость D_{Ln} – $[\text{HNO}_3]$ с максимумом для легких РЗЭ(III) (рис. 5). Такая зависимость соответствует экстракции координационно-сольватированных нитратов РЗЭ(III) и связана с высаливающим действием ионов NO_3^- и связыванием экстрагента азотной кислотой, а также изменением коэффициентов активности нитратов РЗЭ(III) в зависимости от концентрации HNO_3 . Положение максимума на кривой зависимости D_{Ln} – $[\text{HNO}_3]$ смещается в область большей кислотности водной фазы по мере увеличения Z от La(III) к Sm(III). При экстрак-

ции Tb(III)–Lu(III) наблюдается увеличение D_{Ln} во всем исследованном интервале концентрации HNO_3 (рис. 5). Аналогичный характер зависимостей D_{Ln} – $[\text{HNO}_3]$ отмечался при экстракции РЗЭ(III) растворами КМФО [6, 24, 25].

Таблица 2. Эффективные константы экстракции РЗЭ(III), K_1^{Ln} и K_2^{Ln} , из азотнокислых растворов растворами соединения II и КМФО VI в дихлорэтано

РЗЭ(III)	$\lg K_1^{Ln}(\text{II})$	$\lg K_2^{Ln}(\text{II})$	$\lg K_2^{Ln}(\text{VI})$ [25]
La	5.13 ± 0.05	7.07 ± 0.05	5.22
Ce	5.16 ± 0.05	7.09 ± 0.05	5.38
Pr	5.05 ± 0.05	6.97 ± 0.05	5.39
Nd	4.93 ± 0.05	6.85 ± 0.05	5.26
Sm	4.77 ± 0.06	6.64 ± 0.06	5.19
Eu	4.62 ± 0.05	6.54 ± 0.05	5.15
Gd	4.28 ± 0.06	6.22 ± 0.06	4.95
Tb	4.18 ± 0.05	6.12 ± 0.05	4.75
Dy	3.93 ± 0.06	5.87 ± 0.06	4.60
Ho	3.67 ± 0.05	5.56 ± 0.05	4.22
Er	3.47 ± 0.06	5.27 ± 0.06	3.95
Tm	3.33 ± 0.05	5.17 ± 0.05	3.85
Yb	3.12 ± 0.06	5.01 ± 0.06	3.75
Lu	2.85 ± 0.05	4.75 ± 0.05	3.55

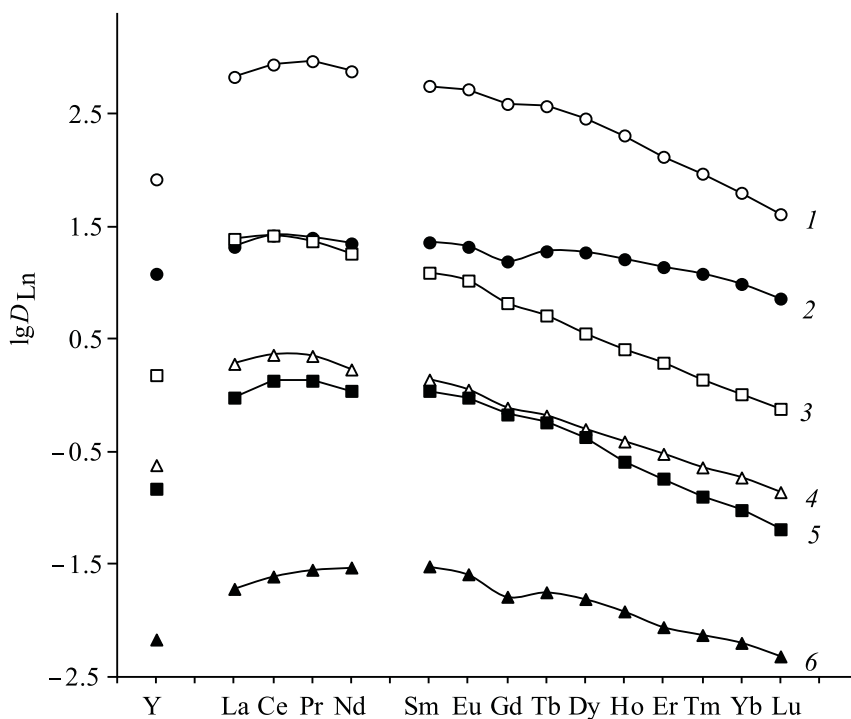
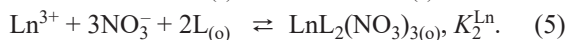


Рис. 7. Экстракция РЗЭ(III) и Y(III) растворами 0.025 моль/л соединения II (1, 3, 4) и 0.05 моль/л соединения VI (2, 5, 6) в нитробензоле (1, 2), дихлорэтано (3, 5) и *o*-ксилоле (4, 6) из растворов 3 моль/л HNO₃.

Стехиометрическое соотношение Lu(III) : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Полученные данные (рис. 6) показали, что соединение II в дихлорэтано экстрагирует РЗЭ(III) из азотнокислых растворов в форме моно- и дисольватов. В аналогичных условиях КМФО экстрагируют РЗЭ(III) в форме ди- и триольватов [24, 25].

Процесс экстракции ионов РЗЭ(III) из растворов HNO₃ умеренной концентрации соединением II может быть описан уравнениями



Эффективные константы экстракции РЗЭ(III) (K_1^{Ln} и K_2^{Ln}) из растворов 0.3–2 моль/л HNO₃, рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов с использованием уравнения

$$D_{\text{Ln}} = [\text{NO}_3^-]^3 \gamma_{\pm}^4 (K_1^{\text{Ln}} [\text{L}]_o f^{-1} + K_2^{\text{Ln}} [\text{L}]_o^2 f^{-2}), \quad (6)$$

где γ_{\pm} – коэффициент активности соответствующего нитрата РЗЭ(III) [26], f – поправка на связывание экстрагента азотной кислотой ($f = 1 + K_1 a + K_2 a^2 + K_3 a^3 + K_4 a^4$), представлены в

табл. 2. Там же для сравнения приведены значения K_2^{Ln} для КМФО VI. Можно видеть, что по своей экстракционной способности по отношению к РЗЭ(III) соединение II превосходит КМФО VI.

Природа органического растворителя существенно влияет на эффективность экстракции РЗЭ(III) соединением II из азотнокислых растворов. Значения D_{Ln} возрастают в ряду *o*-ксилол < дихлорэтан < нитробензол (рис. 7) по мере увеличения их полярности и сольватирующей способности, что наблюдалось и при экстракции РЗЭ(III) и Am(III) растворами КМФО [27, 28].

Представленные данные показали, что объединение в одной молекуле двух бидентатных фрагментов Ph₂P(O)CH₂C(O)NAlk– через амидный атом азота алкиленовым мостиком приводит к заметному увеличению экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов. Экстракционная способность бис-КМФО V, в молекуле которого координирующие группы соединены жестким пиперазиновым фрагментом, значительно снижается по сравнению с его моно-аналогом VII. Зависимость D_{U} , D_{Th} и D_{Ln} от числа метиленовых групп (n) в алкиленовом мостике между двумя ко-

ординирующими группами $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})$ носит немонотонный характер и может зависеть также от природы алкильного заместителя R. Максимальные значения D наблюдаются при $n = 4$ при экстракции U(VI) и $n = 5$ при экстракции РЗЭ(III).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2019 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН и ИФАВ РАН (тема 090-2019-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079.
2. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331–335.
3. Мясоедова Г.В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 72–75.
4. Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Нестерова Н.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 9. С. 2121–2127.
5. Myasoedov B.F., Chmutova M.K., Kochetkova N.E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 1. P. 61–81.
6. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 3 P. 449–494.
7. Чмутова М.К., Иванова Л.А., Кочеткова Н.Е. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 5. С. 422–426.
8. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1995. Т. 37, № 5. С. 430–435.
9. Leoncini A., Huskens J., Verboom W. // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46. P. 7229–7273.
10. Wilson A.M., Bailey P.J., Tasker P.A. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 123–134.
11. Werner E.J., Biros S.M. // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. P. 2067–2094.
12. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Устынюк Ю.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 943–961.
13. Мاستрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 86–96.
14. Arnand-New F., Bohmer V., Dozol J.F. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. P. 1175–1182.
15. Кочеткова Н.Е., Коуро О.Э., Нестерова Н.П. и др. // Радиохимия. 1986. Т. 28, № 3. С. 338–345.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 5. С. 439–444.
17. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 2. С. 158–163.
18. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 3. С. 219–223.
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 47–52.
20. Turanov A.N., Karandashev V.K., Sharova E.V. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. Vol. 30. P. 604–622.
21. Яркевич А.Н., Брель В.К., Махаева Г.Ф. и др. // ЖОХ. 2015. Т. 85, № 7. С. 1120–1125.
22. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Харитонов А.В. и др. // ЖОХ. 1999. Т. 69, № 7. С. 1109–1115.
23. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, № 11. С. 1926–1930.
24. Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 6. С. 525–530.
25. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Шарова Е.В. и др. // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 51–55.
26. Власов В.С., Розен А.М. // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 1. С. 146–147.
27. Розен А.М., Никифоров А.С., Николотова З.И., Карташева Н.А. // ДАН СССР. 1986. Т. 286, № 3. С. 667–670.
28. Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Киселева Р.Н. // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 1. С. 45–50.

РАЗРАБОТКА И ПРОВЕРКА СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ВАО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА TODGA В «ЛЕГКОМ» РАЗБАВИТЕЛЕ

© 2021 г. М. В. Мамчич^а, Н. Д. Голецкий^{а, *}, Л. И. Ткаченко^а, А. Н. Визный^а,
А. А. Наумов, Е. В. Белова^б, Е. А. Пузиков^а, Б. Я. Зильберман^а

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: goletsky@khlopin.ru

Получена 13.03.2020, после доработки 11.01.2021, принята к публикации 18.01.2021

На высокоактивных рафинатах, характерных для высокоактивных отходов переработки отработавшего топлива АЭС, проведена проверка технологии фракционирования ТПЭ и РЗЭ с использованием экстрагента 0.15 моль/л TODGA (тетраоктиламид дигликолевой кислоты) + 5% *n*-деканола в Изопаре-М. Смесь отвечает требованиям взрывопожаробезопасности и обладает необходимыми гидродинамическими характеристиками. Достигнуто извлечение ТПЭ на стадии экстракции >99.99%, на стадии реэкстракции ТПЭ удалось достичь практически полной их очистки от иттрия, а 70% лантанидов остается во фракции ТПЭ. Все металлы были количественно извлечены из органической фазы на стадии реэкстракции РЗЭ. Повышение степени разделения ТПЭ и РЗЭ обеспечивает снижение концентрации экстрагента (TODGA). Изучена радиационная стойкость данной смеси.

Ключевые слова: актиниды, лантаниды, переработка высокоактивных отходов, экстракция, тетраоктиламид дигликолевой кислоты, разбавители, *n*-спирты.

DOI:10.31857/S0033831121040092

Фракционирование высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС) направлено на выделение долгоживущих радионуклидов с повышенной радиационной опасностью. К ним относятся в первую очередь α -излучающие трансплутониевые элементы (ТПЭ), Am и Cm. Единственным процессом фракционирования, реализованным в промышленном масштабе, являлось извлечение на ПО «Маяк» Sr и Cs, а также оксалатное осаждение фракции РЗЭ–ТПЭ.

Для извлечения ТПЭ и РЗЭ исследовались кислые (Д2ЭГФК [1]) и нейтральные фосфорорганические соединения (ТБФ [2], диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот (TODGA [3]), смеси различных экстрагентов [4, 5]. В промышленном масштабе с целью экстракции ТПЭ и РЗЭ потен-

циально пригоден карбаоилметилефосфиноксид (КМФО) [6], который может применяться также в смеси хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) и полиэтиленгликоля в тяжелом разбавителе *m*-нитробензотрифториде (Ф-3) [7].

В последние годы для экстракции ТПЭ и РЗЭ предлагаются производные диаминов дикарбоновых кислот, в частности TODGA, как в «легком» разбавителе [8, 9, 10], так и в «тяжелом» – Ф-3 [11].

В процессах фракционирования используются экстрагенты, сольваты которых растворимы только в полярных разбавителях. При использовании неполярных «легких» (углеводородных) разбавителей для переработки ОЯТ с целью сохранения стабильности экстракционной системы (исключение образования третьей фазы) требуется полярный модификатор, например, высший спирт [5]. Другой

вариант – применение «тяжелого» полярного разбавителя типа Ф-3 [12]. Недосток таких разбавителей – существенная растворимость в воде. К тому же при радиолизе они генерируют коррозионноопасный фторид-ион в рафинате и реэкстрактах фракционирования [9].

Перспективным экстрагентом для извлечения ТПЭ является TODGA, он обладает минимальной растворимостью в воде, но легко растворяется в додекане [13]. Коэффициенты распределения америция при экстракции 0.1 моль/л TODGA [10, 14, 15] в додекане из 1 моль/л HNO_3 составляет около 30, что достаточно для эффективной экстракции. Европий экстрагируется TODGA лучше кюрия и, тем более, америция. Одна из актуальных задач – поиск подходящего разбавителя и его модификатора. Обычно в качестве полярного модификатора углеводородного разбавителя используют *n*-октанол и изодеканол в концентрации 1–5 % [9, 16, 17, 18].

Недостатком смеси с использованием *n*-октанола является низкая температура вспышки (45°C) после получения дозовых нагрузок, характерных для процесса фракционирования ТПЭ. Это требует организации теплоотвода от экстракционной смеси для обеспечения безопасности технологического процесса. Использование изодецилового спирта осложняет то, что продуктом окисления является метилоктилкетон. Данное соединение проявляет экстракционные свойства в отношении ряда продуктов деления, что снижает эффективность разделения ТПЭ и РЗЭ данной смесью.

На сегодняшний день наиболее проработанной является схема с использованием экстрагента TODGA в разбавителе Ф-3. Были проведены ее динамические испытания на имитаторах высокоактивных рафинатов, содержащих различные количества ТПЭ [3].

В качестве альтернативы нами предложено использовать экстракционную смесь, содержащую TODGA в коррозионно-безопасном разбавителе из рядов парафиновых и изопарафиновых углеводородов и/или их смесей в произвольном соотношении. В качестве полярного модификатора предложен водонерастворимый предельный незамещенный спирт или смесь предельных незамещенных спиртов. Были исследованы гидродинамические характеристики данной экстракционной системы

на всех стадиях цикла фракционирования, а также взрывопожаробезопасность проведения процесса.

Настоящая работа посвящена испытаниям экстракционной системы TODGA в сложном разбавителе Изопар-М с *n*-спиртом для раствора с весовым содержанием ТПЭ. Условия данного процесса сопоставимы с использованием TODGA в разбавителе Ф-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактив TODGA производства АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (Пермь, Россия), содержание основного вещества не менее 96%. Остальные реактивы категории не ниже ч.д.а.

Содержание α -излучающих нуклидов (изотопы Pu, Am, Cm) определяли на α -спектрометре Canberra Model 7401. γ -Спектрометрические измерения проводили с применением γ -спектрометра Canberra с охлаждаемым детектором. Концентрацию РЗЭ определяли методом ICP-OES на спектрометре Varian 725. Концентрации Zr после его выделения способом [9] определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа РФА на анализаторе EX-2600 Ex-Calibur фирмы Xenometrix (Jordan Walley).

Концентрацию азотной кислоты определяли кондуктометрическим титрованием. Экспресс-определение концентрации азотной кислоты в условиях «горячей» камеры осуществляли с использованием бесконтактного высокочастотного кондуктометра «Краб» производства ООО «Сенсор» [10].

Оценку гидродинамических характеристик систем на основе TODGA в легком разбавителе проводили в пробирках объемом 15 мл. В них помещали по 4 мл органической и водной фаз (5%-ный раствор Na_2CO_3). Фазы перемешивали интенсивным встряхиванием в течение 90 с. После этого проводили измерения времени расслаивания фаз на 90 и 100%. Перед опытом органическую фазу обрабатывали по следующей методике: 2–3 последовательных контакта с 5%-ным раствором Na_2CO_3 (О : В = 1 : 1); 1 контакт с 3 моль/л HNO_3 (О : В = 1 : 1), 2–3 контакта с водой до нейтрального рН водной фазы (О : В = 1 : 1). После каждо-

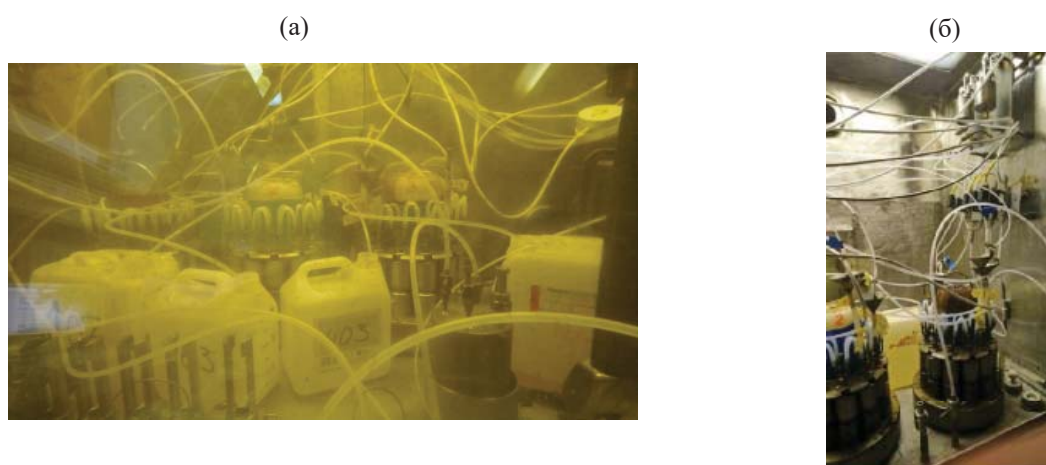


Рис. 1. Блоки центробежных экстракторов и емкости для приема и выдачи исходного радиоактивного продукта (в титановом исполнении), вторая (манипуляторная) секция ПСБ: (а) вид со стороны операторской, (б) со стороны ремонтной зоны с весовыми дозаторами в титановом исполнении.

го контакта фазы разделяли центрифугированием при 3000 об/мин в течение 3 мин.

Определены характеристики пожаровзрывобезопасности для растворов TODGA в разбавителе: 6 об % *n*-деканола или *n*-нонанола в Изопаре-М. Облучение экстракционной смеси проводили на ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 ИФХЭ РАН с энергией электронов 7.5 МэВ. Облучение проводили в пробирках объемом 50 мл с гидрозатвором, которые закрепляли на вращающейся карусели. Образцы проходили сквозь вертикальный пучок электронов. Поглощенную дозу определяли по разнице оптической плотности облученной и необлученной пластинок из сополимера с феназиновым красителем производства ВНИИФТРИ, измеренной на спектрофотометре при $\lambda = 512$ нм, с помощью калибровочной таблицы. Полная поглощенная образцами доза составила 0.5 МГр.

Продукты деградации облученных смесей изучали на ИК спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu). Источником служил гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм (JDU Uniphase). Для записи спектров использовали стекла CaF_2 и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм. Концентрацию различных классов соединений определяли с использованием калибровочных кривых по интенсивности следующих полос поглощения (см^{-1}): $-\text{NO}_2$ 1556 (2-нитрооктан), $-\text{ONO}_2$ 1639 (1-октилнитрат), $-\text{COOH}$ 1730 (миристиновая кислота), $-\text{CO}$ 1721

(4-метил-2-пентанон), $-\text{COOR}$ 1740 (гексилловый эфир масляной кислоты). При проведении количественного анализа использовали стандартную процедуру построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область соблюдения закона Ламберта–Бера). Стандартное отклонение при определении концентраций продуктов не превышает 3%.

Динамические испытания технологической схемы проводили на автоматизированном стенде из трех малогабаритных центробежных экстракторов МЦЭ-30-12, размещенных во второй манипуляторной секции пятисекционного тяжелого бокса (ПСБ) (рис. 1). Стенд оснащен весовыми дозаторами реагентов (6 шт.), дозаторами исходного радиоактивного раствора (2 шт.) и органических растворов (4 шт.) и одним пробоотборным бесконтактным кондуктометром «КРАБ». Управление весовыми дозаторами осуществляется с операторской панели, размещенной в чистой операторской зоне.

В качестве исходного раствора для динамических испытаний использовали высокоактивный рафинат, содержащий РЗЭ и ТПЭ от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 60–70 ГВт·сут/т тяжелого металла, очищенный от цезия и стронция.

Вариант схемы фракционирования высокоактивных растворов включал: экстракцию ТПЭ и РЗЭ с помощью 0.15 моль/л TODGA в

Таблица 1. Скорость расслаивания фаз при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Органическая фаза – 0.15 моль/л TODGA в разбавителе; водная фаза – 5%-ный раствор Na_2CO_3

Разбавитель	Скорость расслаивания, мм/с	
	на 90%	полное расслаивание
Ф-3	1.8 ± 0.3	1.6 ± 0.3
<i>n</i> -Октанол	1.7 ± 0.3	1.5 ± 0.3
<i>n</i> -Нонанол	1.2 ± 0.01	0.7 ± 0.01
<i>n</i> -Деканол	0.05	~0.04
<i>n</i> -Додекан	0.20 ± 0.02	0.20 ± 0.02
C_{13}	Образование устойчивых эмульсий	
Изопар-М	0.46	0.36

Изопаре-М + 5% *n*-деканола ($\rho = 780 \text{ г/дм}^3$) в качестве модификатора и последующую промывку экстракта раствором 1 моль/л HNO_3 в присутствии 0.5 моль/л ЭДТА. Промытый экстракт ТПЭ и РЗЭ поступал на операцию реэкстракции HNO_3 раствором 180 г/л NH_4NO_3 , после чего проводили реэкстракцию ТПЭ с помощью раствора 120 г/л NH_4NO_3 , 10 г/л ДТПА и 5 г/л аминоксусной кислоты (АУК) при pH 2–2.1. Регенерацию экстрагента совмещали с реэкстракцией РЗЭ. Каждые 2 ч проводили отбор и анализ проб выходящих технологических продуктов. Критерием стационарности процесса считали постоянство концентраций радионуклидов в технологических продуктах. Общее число экстракционных ступеней в схеме равно 36.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор экстракционной смеси. Исследовали скорости расслаивания фаз в смесях экстрагент–разбавитель: 0.15 моль/л TODGA в Ф-3, 0.15 моль/л TODGA в *n*-октаноле, 0.15 моль/л TODGA в *n*-деканоле, 0.15 моль/л TODGA в *n*-нонаноле, 0.15 моль/л TODGA в *n*-додекане, 0.15 моль/л TODGA в парафиновом разбавителе C_{13} , 0.15 моль/л TODGA в Изопаре-М. Полученные скорости расслаивания представлены в табл. 1.

При перемешивании TODGA в *n*-деканоле и в парафиновом разбавителе C_{13} со щелочным раствором произошло образование устойчивых эмульсий, чего не наблюдалось при использовании Ф-3, *n*-додекана, Изопара-М, *n*-октано-

Таблица 2. Время расслаивания фаз для образцов: органическая фаза – 0.15 моль/л TODGA в смесях Изопар-М и *n*-деканола; водная фаза – 5%-ный раствор карбоната натрия

Содержание <i>n</i> -деканола, об%	Время полного расслаивания фаз, с	Скорость расслаивания, мм/с
0	72	0.36
5	60	0.33
20	100	0.26
50	270	0.10
80	~7200	~0.04
100	~7200	

ла и *n*-нонанола. Для TODGA в высших спиртах C_8 – C_{10} скорость расслаивания снижается с увеличением длины углеродной цепи в молекуле спирта. Для TODGA в углеводородах наблюдается такая же зависимость – в более коротких углеводородах расслаивание происходит быстрее. Отмечено, что при контакте с кислым раствором (3 моль/л HNO_3) проблем с расслаиванием не возникало ни в одном из образцов, кроме смеси с *n*-деканолом.

Исходя из данных о скорости расслаивания фаз в качестве разбавителя для TODGA оптимальна смесь *n*-октанола с Изопаром-М. Однако *n*-деканол обладает гораздо более высокой температурой вспышки, равной 130°C против 86°C для *n*-октанола [21]. Поэтому в связи с требованиями пожаровзрывобезопасности для дальнейших исследований выбран *n*-деканол. Результаты изучения скорости расслаивания фаз для смесей 0.15 моль/л TODGA в растворах Изопара-М с различным содержанием *n*-деканола представлены в табл. 2.

При увеличении содержания *n*-деканола в органической фазе время, требуемое для расслаивания системы, растет. В системах с содержанием *n*-деканола 80 и 100% образовалась устойчивая эмульсия, расслаивание которой происходило лишь за 2 ч. Для дальнейших опытов использовали органическую фазу состава: 0.15 моль/л TODGA в Изопар-М с 20% *n*-деканола.

Для проверки системы в реальных условиях проведен опыт по расслаиванию в ячейке центробежной экстракционной установки, состоящей из одного из 12 экстракторов МЦЭ-30-12 и перисталь-

Таблица 3. Величина нижнего температурного предела распространения пламени

Экстракционная смесь	T_n , °C
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -деканола с Изопаром-М	75.7
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -нонанола с Изопаром-М	74.7
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -деканола с Изопаром-М, облученная до дозы 500 кГр	64.1
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -нонанола с Изопаром-М, облученная до дозы 500 кГр	68.5
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -деканола с Изопаром-М, насыщенная 8 моль/л HNO ₃ и облученная до дозы 500 кГр	64.5
0.15 моль/л TODGA в смеси 6% <i>n</i> -нонанола с Изопаром-М, насыщенная 8 моль/л HNO ₃ и облученная до дозы 500 кГр	64.1

тического насоса. Объем камеры смешения экстракционной ступени составил 5 мл, камеры расщепления – 15 мл.

Для исследования выбрана смесь 0.15 моль/л TODGA в Изопаре-М с 20% *n*-деканола и три раствора: 1) 5% Na₂CO₃; 2) 5% NaHCO₃; 3) 20 г/л ДТПА + 20 г/л (NH₄)₂CO₃ – раствор, используемый для реэкстракции РЗЭ в схеме фракционирования. Эксперимент проводили при соотношении объемов органической и водной фаз, равном 2. Время испытаний каждого состава – 1 ч.

Водные фазы центрифугировали 10–15 мин при 3000 об/мин, после чего визуальную оценивали содержание в них органической фазы. В 5%-ном растворе Na₂CO₃ осталось около 4 мл органической фазы в 200 мл водного раствора. В остальных двух случаях содержание органической фазы было гораздо меньше – в 5%-ном NaHCO₃ – около 0.3 мл, а в 20 г/л ДТПА + 20 г/л (NH₄)₂CO₃ органической фазы не установлено. Во всех трех типах органических фаз обнаружено небольшое количество водной фазы. Таким образом, система на основе TODGA в смеси Изопара-М с *n*-деканолом обладает удовлетворительными гидродинамическими характеристиками в слабощелочных карбонатных растворах.

Недостатком смеси, содержащей (NH₄)₂CO₃, является потенциальная угроза его разложения с выделением аммиака, что может привести к «зарастанию» линий сдувки кристаллическим нитратом аммония. Поэтому, по аналогии с работой [22], для реэкстракции РЗЭ и регенерации экстрагента выбран карбонат метиламмония, частично нейтрализованный ДТПА. Риск образования устойчивых эмульсий уменьшает снижение концентраций экстрагента и модификатора (*n*-деканол) в экстракци-

онной системе. Эти вещества представляют собой полярные молекулы с длинными алкильными фрагментами и, следовательно, являются эмульгаторами. Необходимая концентрация экстрагента определяется требуемой емкостью экстракционной системы, ее экстракционной способностью и скоростью деградации под действием облучения. Теоретическая емкость по РЗЭ и ТПЭ исходного экстрагента, не подверженного радиолизу, составляет 0.05 моль/л.

Модификатор необходим для предотвращения образования третьей фазы при экстракции металлов (в первую очередь РЗЭ). Чтобы определить минимальную его концентрацию, при которой не будет образовываться третья фаза с РЗЭ, мы приготовили растворы 0.15 моль/л TODGA в Изопаре-М с концентрацией *n*-деканола 20, 15, 10, 5, 3 и 2 об%. Смеси предварительно уравнивали с 3 моль/л HNO₃, после чего они контактировали с раствором, содержащим 15 г/л нитрата неодима и 3 моль/л HNO₃. Образование третьей фазы наблюдали только при содержании *n*-деканола 2%. Таким образом, за предельную минимальную концентрацию *n*-деканола в системе с TODGA–Изопар-М–*n*-деканол–Nd–HNO₃ можно принять величину 3%. В дальнейшем для обеспечения приемлемых гидродинамических характеристик с учетом радиолиза и окисления спирта азотной кислотой [23] использовали концентрацию *n*-деканола не более 6 об%.

Оценка пожаровзрывобезопасности технологического процесса фракционирования ВАО. С целью оценки влияния ионизирующего излучения на величину нижнего температурного предела распространения пламени (T_n) были проведены испытания облученных до дозы 0.5 МГр растворов 0.15 моль/л TODGA в смеси 6% *n*-деканола (*n*-но-

нанола) с Изопаром-М и растворов 0.15 моль/л TODGA в смеси 6% *n*-деканолом (*n*-нонанола) с Изопаром-М, насыщенных 8 моль/л HNO₃ [24].

Облучение приводит к снижению T_n для смеси с *n*-нонанола и с *n*-деканолом (табл. 3) до значений 69 и 64°C соответственно. При облучении до дозы 0.5 МГр смесей с *n*-нонанола, предварительно насыщенных 8 моль/л HNO₃, значение T_n не отличается от величин для облученных растворов без насыщения. Для смесей с *n*-деканолом T_n составляет 64 °С.

Снижение T_n после облучения обусловлено, вероятно, радиационной деградацией разбавителя. В присутствии азотной кислоты в облученных экстракционных смесях образуются (табл. 4 и 5) карбоновые кислоты (максимальный пик на ИК спектрах находится при 1730 см⁻¹), органические нитраты (область 1646–1625 см⁻¹), кетоны (1720 см⁻¹), сложные эфиры (1740 см⁻¹) и нитросоединения (1569–1539 см⁻¹). Это согласуется с литературными данными по радиолитическому разрушению экстракционных смесей с углеводородными разбавителями [25]. Присутствие в деградированных экстракционных смесях более высококипящих карбонильных и нитросоединений по сравнению с углеводородами [26, 27] приводит к увеличению T_n .

Продукты радиолитического облучения смесей на основе TODGA отличаются от смесей ТБФ наличием большего количества суммы карбоновых кислот. При дозе облучения 0.5 МГр количество кислот

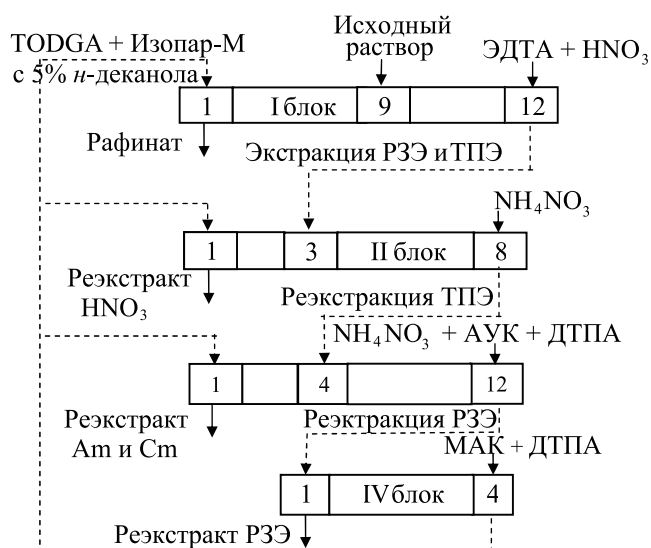


Рис. 2. Проверяемая схема фракционирования РЗЭ и ТПЭ.

сопоставимо с образованием карбоновых кислот при дозе облучения системы с ТБФ, равной 2 МГр. При этом нитросоединения и кетоны обнаружены в меньшем количестве.

Согласно РБ-060-10 [29], предельная температура безопасной эксплуатации в отношении горючих жидкостей должна быть на 10°C ниже T_n . Следовательно, температуры эксплуатации изученных экстракционных смесей не должны превышать 54°C. Кроме того требуется исключить возможность герметизации аппаратов, содержащих экстракцион-

Таблица 4. Накопление продуктов радиолитического облучения в облученных до дозы 0.5 МГр экстракционных смесях, не контактирующих с HNO₃

Система	RCOOH, моль/л	RCOR ¹ , моль/л	RCOOR ¹ , моль/л	TODGA, моль/л	Плотность раствора, г/см ³
TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Изопаре-М	0.006	0.006	0.005	0.034	0.7960
TODGA в <i>n</i> -деканоле–Изопаре-М	0.005	0.008	0.004	0.031	0.7920

Таблица 5. Накопление продуктов радиолитического облучения в облученных до дозы 0.5 МГр экстракционных смесях, насыщенных 8 моль/л HNO₃

Система	RCOOH, моль/л	RNO ₂ , моль/л	RCOR ¹ , моль/л	RCOOR ¹ , моль/л	TODGA, моль/л	Плотность, г/см ³
TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Изопаре-М	0.050	0.065	0.017	0.018	0.012	0.8095
TODGA в <i>n</i> -деканоле–Изопаре-М	0.056	0.068	0.015	0.014	0.022	0.8007
30% ТБФ в Изопаре-М [28]	0.023	0.212	0.037	–	–	–

Таблица 6. Составы технологических потоков фракционирования ВАО^а

Поток	Состав раствора															
	HNO ₃ , моль/л	Zr, мг/л	Fe, мг/л	La, мг/л	Ce, мг/л	Pr, мг/л	Nd, мг/л	Sm, мг/л	Eu, мг/л	Y, мг/л	α-спектрометрия, Бк/л		γ-спектрометрия, Бк/л			
											²³⁸ Pu, ²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	²⁴³ Am
Исходный раствор (729–У)	3.5	178	4200	500	1400	380	1100	400	50	80	2.6×10 ¹⁰	5.86×10 ¹⁰	1.95×10 ¹⁰	3.5×10 ⁹	1.98×10 ¹⁰	4.6×10 ⁸
Экстракт ТПЭ и РЗЭ	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.1×10 ¹⁰	4.0×10 ¹⁰	1.60×10 ¹⁰	2.6×10 ⁹	1.51×10 ¹⁰	3.7×10 ⁸
Рафинат	2.7	1	2100	1	1	–	–	1	–	–	6.5×10 ⁵	1.38×10 ⁶	1.12×10 ⁵	н/о	9.9×10 ⁴	н/о
Реэкстракт HNO ₃	0.1	120	11	2	1	–	2	1	–	1	1.05×10 ⁵	1.51×10 ⁵	<5×10 ³	н/о	<3×10 ³	н/о
Реэкстракт ТПЭ	–	136	50	200	320	80	350	180	13	–	1.46×10 ¹⁰	2.7×10 ¹⁰	4.8×10 ⁹	7.6×10 ⁸	1.16×10 ¹⁰	2.3×10 ⁸
Реэкстракт РЗЭ	–	18	3	50	200	10	1	4	4	90	1.31×10 ⁵	8.3×10 ⁴	3.5×10 ⁸	5.7×10 ⁷	2.6×10 ⁴	н/о
Оборотный экстрагент	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4.3×10 ⁴	6.7×10 ⁴	~1.3×10 ⁴	н/о	~8×10 ³	н/о

^а н/о – нуклид не обнаружен.

ные смеси с азотнокислыми растворами, а также разбавлять продувкой воздухом или инертным газом радиолитический водород и легколетучие продукты радиолитического экстрагента до их безопасных концентраций.

Динамические испытания схемы фракционирования ВАО. Проверяемая технологическая схема представлена на рис. 2. В I блоке проводили экстракцию ТПЭ и РЗЭ с промывкой экстракта, во II блоке – реэкстракцию HNO_3 , в III блоке – реэкстракцию ТПЭ, в IV блоке – реэкстракцию РЗЭ, совмещенную с регенерацией экстрагента. Стационарный режим процесса установился через 6 ч от начала опыта. Продолжительность динамического эксперимента составил 9 ч.

В качестве исходного раствора использовали упаренный реэкстракт РЗЭ и ТПЭ от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 60–70 ГВт·сут/т тяжелых металлов (ТМ). Мощность эквивалентной дозы 1 л раствора, измеренная на стенке аппарата, равна 15 мЗв/ч. Составы исходного продукта и технологических потоков фракционирования ВАО представлены в табл. 5. Режимы всех технологических операций были приняты по аналогии с работой [3]. Для исследования поведения Zr в динамических испытаниях корректировали кислотность до 3.5 моль/л HNO_3 , а после вводили 300 мг/л Zr и 0.1 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный раствор не содержал осадков и эмульсий.

Выход америция и кюрия в рафинат не превышал 0.004 отн %, их извлечение составило более 99.99%. Потери ТПЭ на стадии промывки от азотной кислоты не превышали 0.001%, РЗЭ – 1%. На стадии реэкстракции ТПЭ удалось достичь их очистки только от иттрия, 70% лантанидов перешло в реэкстракт ТПЭ. Наибольшая очистка достигается для РЗЭ легкой группы. Все металлы были количественно извлечены из органической фазы на заключительной стадии реэкстракции РЗЭ. Выход америция и кюрия в реэкстракт РЗЭ не превышал 0.001%. Для повышения эффективности разделения ТПЭ от РЗЭ требуется совершенствование режима данной операции.

Несмотря на введение комплексонов, практически весь цирконий был выделен на стадии экстракции и выведен преимущественно с реэкстратом ТПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для фракционирования ТПЭ и РЗЭ из высокоактивного рафината может быть использована смесь TODGA в легком разбавителе Изопар-М в присутствии модификатора *n*-деканола с концентрацией не менее 3 об%. Безопасное проведение технологического процесса фракционирования ВАО требует выполнения следующих условий:

- для предотвращения воспламенения паров экстракционной смеси предел безопасной эксплуатации по температуре ограничен значением 54°C;
- для исключения герметизации (закупорки) аппаратов, содержащих экстракционные смеси с азотнокислыми растворами, необходимо разбавлять радиолитический водород и легколетучие продукты радиолитического экстрагента до безопасных концентраций воздухом или инертным газом.

На экстракционном стенде испытан процесс разделения РЗЭ и ТПЭ с использованием смеси 0.15 моль/л TODGA в Изопар-М с 5 об% *n*-деканола. ТПЭ и РЗЭ извлечены полностью, фракция РЗЭ очищена от ТПЭ. Работы необходимо продолжить для повышения эффективности очистки фракции ТПЭ от РЗЭ.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Часть работы, посвященная оценке пожаровзрывобезопасности выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nilsson M., Nash K.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25, N 6. P. 665–701.
2. Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Puzikov E.A., Naumov A.A., Kamaeva E.A., Kudinov A.S., Petrov Yu.Yu., Aksyutin P.V., Alekseenko V.N., Skurydina E.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37, N 6. P. 1–11.

3. Tkachenko L.I., Kenf E.V., Babain V.A., Alyapyshev M.Yu., Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Vidanov V.L., Shadrin A.Yu., Zverev D. // Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (Yekaterinburg, Russian Federation, 26–29.06.2017). IAEA, 2017. Paper CN245–228.
4. Романовский В.Н., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шмидт О.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2004. № 3. С. 3–19.
5. Романовский В.Н., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Бабаин В.А., Смирнов И.В., Шмидт О.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2004. № 2. С. 5–14.
6. Shulz W.W., Horwitz E.P. // Sep. Sci. Technol. 1988. Vol. 23, N 12/13, P. 1191–1210.
7. Романовский В.Н., Смирнов И.В., Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Тодд Т.А., Хербст Р. С., Джелой Д.Д. // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 2 С. 3–9.
8. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 91–103.
9. Whittaker D., Geist A., Modolo G., Taylor R., Sarsfield M., Wilden A. // Solv. Extr. Ion Exch. 2018. Vol. 36, N 3. P. 223–256.
10. Ossola A., Mossinia E., Macerataa E., Gullo M.C., Casnati A., Mariani M. // 18th Radiochemical Conf.: Book of Abstracts. Marianske Lazni, Czech Republic, 13–18.05.2018. P. 55–56.
11. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Кенф Е.В., Ткаченко Л.И., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Хасанов Р.Н., Шадрин А.Ю., Виданов В.Л. Патент RU 2603405 // Б.И. 2016. № 33.
12. Vidanov V.L., Tkachenko L.I., Evsyukova A.Yu., Shadrin A., Kenf E.V., Murzin A. // 18th Radiochemical Conf.: Book of Abstracts. Marianske Lazni, Czech Republic, 13–18.05.2018. P. 91.
13. Kaufholz P. // Energy Environ. 2017. Vol. 402. P. 173.
14. Sasaki Y., Sugo Y., Morita K., Nash K.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33, N 6. P. 625–641.
15. Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Eliseev I.I., Tkachenko L.I. // Proc. Int. Conf. «Global 2011» (Japan, Makuhari Messe, Dec. 11–16, 2011). IAEA, 2011. Paper 357771.
16. Matsumura T., Bana Y., Suzukia H., Tsubataa Y., Hotokua S., Tsutsuia N., Suzukia A., Toigawaa T., Kurosava T., Shibataa M., Kawasakia T., Ishiia S. // Presentation at: The 4th China–Japan Acad. Symp.on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2017). Lanzhou, China, July 17–21, 2017.
17. Ansari S.A., Gujar R.B., Mohapatra P.K., Kandwal P., Sengupta A., Thulasidas S.K., Manchanda V.K. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 99, N 12. P. 815–821.
18. Deepika P., Sabharwal K.N., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 3. P. 230–246.
19. Кудинова А.С., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Зубехина Б.Ю., Мурзин А.А., Петров Ю.Ю., Боровиков Е.А., Федоров Ю.С., Сытник Л.В., Наумов А.А. Патент RU 2522544 // Б.И. 2014. № 20.
20. Голецкий Н.Д., Камаева Е.А., Пузиков Е.А., Наумов А.А., Кудинов А.С., Зильберман Б.Я., Тадевосян Ю.А., Наумов В.Н., Гофман Ф.Э. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. Т. 86, № 2. С. 11–17.
21. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Кудинов А.С., Мурзин А.А. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 4. С. 340–349.
22. Голецкий Н.Д., Мурзин А.А., Ворошилов Ю.А., Баранов С.В., Баторшин Г.Ш., Бугров К.В., Логунов М.В., Яковлев Н.Г., Мурзин А.А., Зильберман Б.Я., Блажева И.В., Кудинов А.С., Агафонова-Мороз М.С., Федоров Ю.С. Патент RU 2545953 // Б.И. 2015. № 10.
23. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 525–533.
24. Скворцов И.В., Белова Е.В., Родин А.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 6. С. 481–484.
25. Tahraoui A., Morris J. H. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, N 13. С. 2603–2630.
26. Adamov V.M., Andreev V.I., Belyaev B.N., Lubtsev R.I., Markov G.S., Polyakov M.S., Ritari A.Ė., Shil'nikov A.Y. // Radiochem. Soviet Radiochemistry 1987. Т. 29. С. 775.
27. Adamov V.M., Andreev V.I., Марков Г.С., Беляев Б.Н., Поляков М.С., Ритарь А.Э., Шильников А.Ю. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 189–197.
28. Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321, N 2. P. 439–447.
29. РБ–060–10. Положение об оценке пожаровзрыво-безопасности технологических процессов радиохимических производств.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЗЭ(III) И Am(III) ЭКСТРАКЦИЕЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ЦИРКОНИЯ И ДИБУТИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

© 2021 г. Д. Н. Шишкин*, Н. К. Петрова

*Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28
e-mail: dn.shishkin@mail.ru

Получена 27.03.2020, после доработки 03.06.2020, принята к публикации 16.06.2020

Исследовано поведение редкоземельных элементов (РЗЭ) и америция при их экстракции соединениями циркония и дибутилфосфорной кислоты (ДБФК) в различных растворителях из растворов азотной и соляной кислот. Показано, что РЗЭ и Am(III) при большом мольном соотношении ДБФК к Zr извлекаются в органическую фазу в виде нестехиометрических соединений, состоящих из катионов РЗЭ и циркония и десятков или сотен молекул ДБФК. Способность к образованию таких соединений возрастает с увеличением порядкового номера лантанида. При изменении концентрации циркония в органической фазе в ряде случаев наблюдается заметное изменение степеней разделения элементов. Использование декалина в качестве разбавителя приводит к максимальному увеличению коэффициентов распределения РЗЭ(III) и Am(III). В системах с соляной кислотой с растворителями хлороформ или *o*-нитротолуол (ОНТ) при определенном соотношении ДБФК к Zr америций экстрагируется хуже РЗЭ, что может позволить осуществить их разделение.

Ключевые слова: РЗЭ, ТПЭ, экстракция, ДБФК, цирконий, разделение.

DOI: 10.31857/S0033831121040109

Разделение РЗЭ и ТПЭ является важной задачей радиохимической технологии, так как выделение америция и кюрия из ВАО значительно снижает радиотоксичность отходов и риски, связанные с хранением отвержденных РАО. Нахождение лучших условий разделения соседних лантаноидов облегчает выделение ценных элементов, применяемых в ядерной и других технологиях. Например, ^{144}Ce и ^{147}Pm используются в качестве источников тепла, эрбий и гадолиний находят применение в качестве поглотителей нейтронов в регулирующих стержнях ядерных реакторов и выгорающего поглотителя в ядерном топливе и т.д. [1].

В конце 1960-х гг. Уивер нашел, что при добавлении циркония к фосфорорганическим кислотам усиливается экстракция ряда элементов [2]. Наибольшее усиление экстракции наблюдается у

щелочноземельных металлов, РЗЭ и ТПЭ. В дальнейшем исследование металлосодержащих фосфорорганических кислот было продолжено. Было показано, что ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), содержащая гафний, более селективна к РЗЭ, чем Д2ЭГФК в отсутствие Hf [3]. Коэффициент распределения РЗЭ для соединения Zr с Д2ЭГФК возрастает в 6 раз, а для соединения с Hf – в 100 раз. Максимальная экстракция европия наблюдается при соотношении фосфорорганическая кислота (ФОК) : Hf, равном 6. В качестве ФОК были исследованы ДБФК, диамилфосфорная кислота, динонилфосфорная кислота, Д2ЭГФК и др. Авторами было сделано предположение, что причиной улучшения экстракции металлов является усиление кислотных свойств Д2ЭГФК в органической фазе в результате образования координационных свя-

Таблица 1. Влияние концентрации Zr в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, PЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в CCl₄

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								
		²⁴¹ Am	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
0		0.02	0.03	0.04	0.04	0.09	0.09	0.09	1.7	3.2
0.11	1800	0.02	0.03	0.04	0.04	0.09	0.09	0.09	1.8	3.6
0.22	900	0.03	0.03	0.04	0.05	0.13	0.13	0.14	2.2	4.1
0.44	450	0.08	0.06	0.1	0.1	0.21	0.21	0.23	2.8	4.8
0.88	220	0.17	0.09	0.23	0.25	0.42	0.4	0.42	3.5	6.5
1.76	110	0.43	0.13	0.65	0.70	1	0.9	1	4.8	11
3.52	55	0.81	0.30	2.2	2.2	3.5	3.5	3.6	6.7	15
7	28	5.5	0.56	7	9.1	10	10	11	14	24
1.76	10	0.23	0.11	0.37	0.39	0.45	0.46	0.44	1	1

зей молекул Д2ЭГФК с кислой циркониевой солью Д2ЭГФК [3, 4].

Значительный объем исследований был сделан по определению экстракционных свойств соединений циркония и ДБФК. Эти исследования привели не только к определению механизма экстракции различных элементов (главным образом PЗЭ), но и к разработке процесса фракционирования ВАО с выделением фракций PЗЭ и ТПЭ [5–8].

В настоящей работе продолжено исследование экстракции PЗЭ(III) и Am(III) соединениями ДБФК и Zr в различных разбавителях и растворах азотной и соляной кислот с целью нахождения наилучших условий разделения PЗЭ и Am и соседних лантаноидов.

Нахождение условий разделения элементов в растворах соляной кислоты без использования комплексонов могло бы облегчить выделение изотопов при их наработке в условиях горячих камер и боксов, а в будущем, при создании недорогого коррозионно-устойчивого к соляной кислоте оборудования, и в заводских условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические реагенты подвергали дополнительной очистке от примесей. ДБФК очищали по методике [9]. Органические растворители – хлороформ, ОНТ и четыреххлористый углерод – предварительно промывали растворами NaOH и HNO₃, декалин и толуол квалификации хч. дополнительной

очистке не подвергали. В качестве радиоактивных меток использовали изотопы ²⁴¹Am и ¹⁵⁴Eu производства АО «Изотоп». Содержание PЗЭ и ДБФК (по концентрации фосфора) в водной фазе определяли методом ИСП–АЭС на приборе IRIS. ²⁴¹Am и ¹⁵⁴Eu в органической и водной фазах определяли методом γ -спектрометрии на спектрометре фирмы Canberra. PЗЭ перед анализом методом ИСП–АЭС предварительно реэкстрагировали из органической фазы раствором карбоната аммония с трилоном Б (O : B = 1 : 5). Опыты проводили в мерных пробирках при температуре 20 ± 1°С. По 2 мл органической и водной фаз помещали в пробирку объемом 15 мл и перемешивали на мешалке с переворотом пробирок в течение 60 мин. Концентрация суммы PЗЭ в исходном растворе не превышала 1 ммоль/л. Погрешность их определения на ИСП-спектрометре находилась в диапазоне 1–7%. Аликвоты отбирали на анализ после центрифугирования. Степень разделения элементов определили как отношение их коэффициентов распределения (*D*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения (*D*) микроколичеств ²⁴¹Am и некоторых элементов ряда PЗЭ, присутствующих в ВАО, в зависимости от содержания циркония в экстрагенте – растворе ДБФК в CCl₄.

Как следует из результатов, представленных в таблице, добавление циркония к ДБФК приводит к усилению экстракции всех исследованных лантани-

Таблица 2. Влияние концентрации Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения Am и лантанидов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								
		²⁴¹ Am	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
0		<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.55
0.1	2000	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.07	0.08	0.86
0.2	1000	<0.01	<0.01	0.03	0.04	0.07	0.08	0.11	0.10	1.17
0.4	500	0.02	0.01	0.04	0.06	0.1	0.14	0.18	0.19	2.0
0.8	250	0.04	0.1	0.06	0.07	0.12	0.18	0.21	0.22	2.4
1.6	125	0.08	0.13	0.16	0.17	0.37	0.51	0.63	0.62	6.8

дов и америция. Интересной особенностью данной экстракционной системы является то, что коэффициент распределения церия с увеличением содержания циркония в экстрагенте растет медленнее, чем у других лантанидов. При соотношении ДБФК/Zr = 28 степень разделения лантанидов и церия превышает 10, что может быть использовано для их разделения. Увеличение коэффициента распределения металла на величину более 15% (наибольшая погрешность определения *D*) для некоторых элементов наблюдается уже при мольном соотношении ДБФК/Zr = 900. Более тяжелые лантаниды (Sm–Er) начинают заметно увеличивать коэффициент распределения раньше, чем легкие (Ce–Nd) и Am.

Увеличение *D* может быть связано с присутствием в органической фазе комплексной кислоты – соединения ДБФК с Zr, хорошо экстрагирующей РЗЭ. Как было показано ранее [5–8], наибольшие коэффициенты распределения РЗЭ наблюдаются при мольном соотношении ДБФК/Zr, равном 8–10.

В нижней строке табл. 1 приведены значения *D*, полученные для системы с 1.76 ммоль/л Zr, 17.6 ммоль/л ДБФК (соотношение ДБФК/Zr равно 10). Если сравнить коэффициенты распределения металлов, полученные для этой системы, со значениями *D*, полученными для 0.2 моль/л ДБФК и для системы 0.2 моль/л ДБФК + 1.76 ммоль Zr (соотношение ДБФК/Zr равно 110), то окажется, что для большинства исследованных элементов (кроме Ce) коэффициент распределения металла для последней системы значительно превышает сумму коэффициентов распределения, полученных для экстрагента, содержащего 0.2 моль/л ДБФК, и экстрагента состава 1.76 ммоль/л Zr + 17.6 ммоль/л ДБФК. Это, по нашему мнению, говорит о том, что лантаниды

и америций в данной системе экстрагируются не только ДБФК и ее стехиометрическими соединениями с Zr с соотношением ДБФК/Zr 8–10, но и соединением ДБФК и Zr, включающем десятки молекул ДБФК. Это соединение названо нами гиперкомплексом. По-видимому, цирконий и ДБФК образуют гиперкомплексы так же, как и ХДК образует гиперкомплексы с ДБФК [10], с соединениями ДБФК с Zr [11] и с фосфорорганическими кислотами [12]. Отличием является то, что в данном случае центром гиперкомплекса, объединяющим молекулы ДБФК, является катион циркония, а не анион ХДК.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения ²⁴¹Am и лантанидов в зависимости от содержания циркония в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

В этой экстракционной системе металлы извлекаются в несколько раз хуже, чем в системе с растворителем CCl₄, однако увеличение *D* начинается при больших соотношениях ДБФК/Zr, что, по-видимому, говорит о том, что в полярном растворителе ОНТ соединение ДБФК с Zr обладает большей способностью к образованию гиперкомплексов с лантанидами и ТПЭ, чем в неполярном растворителе CCl₄. В то же время экстракционная способность экстрагента к лантанидам с растворителем CCl₄ выше, чем у экстрагента с растворителем ОНТ.

В табл. 3 приведены коэффициенты распределения микроколичеств ²⁴¹Am и ¹⁵⁴Eu при их экстракции ДБФК и соединениями ДБФК с Zr в различных растворителях.

Коэффициент распределения микроколичеств ²⁴¹Am-241 и ¹⁵⁴Eu при их извлечении в экстрагент, содержащий 200 ммоль/л ДБФК и 0.4 ммоль/л Zr,

Таблица 3. Влияние концентрации Zr и ДБФК в экстрагенте на распределение микроколичеств ^{241}Am и ^{154}Eu . Водная фаза: 1 моль/л HNO_3

ДБФК, ммоль/л	Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Растворитель	Коэффициенты распределения	
				^{241}Am	^{154}Eu
200	0.4	500	ОНТ	0.02	0.15
4	0.4	10		0.002	0.003
200	0			0.011	0.04
200	0.4	500	<i>n</i> -Парафин	1.93	5.0
4	0.4	10		0.18	0.27
200	0			0.54	2.8
200	0.4	500	Декалин	0.09	0.47
4	0.4	10		0.01	0.015
200	0			0.02	0.11
200	0.4	500	Хлороформ	0.054	0.41
4	0.4	10		0.004	0.1
200	0			0.004	0.02
200	0.4	500	Толуол	0.092	0.22
4	0.4	10		<0.001	<0.001
200	0			<0.005	0.025

для всех исследованных растворителей гораздо выше суммы коэффициентов распределения этих элементов для экстрагентов, содержащих 200 ммоль/л ДБФК и экстрагента с 4 ммоль/л ДБФК и 0.4 ммоль/л Zr (в толуоле для ^{241}Am более чем в 10 раз). Это, по нашему мнению, говорит о том, что катион Zr способен объединить десятки молекул ДБФК с образованием нестехиометрического соединения, обладающего большей экстракционной способностью, чем ДБФК и стехиометрическое соединение Zr и ДБФК.

Изотермы экстракции неодима в системах 200 ммоль/л ДБФК в *n*-парафине и 200 ммоль/л ДБФК + 4 ммоль/л Zr в *n*-парафине. Водная фаза: 1 моль/л HNO_3 .

Как видно из рис.1, разница в концентрации неодима в экстрактах на отдельных участках изотерм достигает 11 ммоль/л, что в несколько раз превышает емкость экстрагента, содержащего стехиометрическое соединение состава 4 ммоль/л Zr + 40 ммоль/л ДБФК. Этот факт также подтверждает экстракцию Nd нестехиометрическим соединением ДБФК и Zr. По-видимому, катион циркония объединяет вокруг себя десятки молекул ДБФК и одновременно увеличивает их способность присоединять катионы РЗЭ за счет усиления кислотных свойств

ДБФК – увеличения подвижности гидроксильного протона.

В табл. 4 приведены коэффициенты распределения микроколичеств ^{241}Am -241 и ряда РЗЭ в зависимости от содержания циркония в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ – при относительно небольших соотношениях ДБФК и циркония.

Увеличение содержания циркония в экстракционной системе приводит к росту *D* всех лантанидов, лантана и америция вплоть до соотношения ДБФК/Zr, равного 8 или 6. Для Ce и Nd максимум *D* наблюдается при соотношении 6, для остальных исследованных элементов наибольший коэффициент рас-

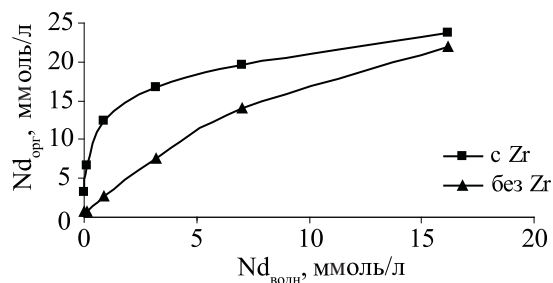


Рис. 1 Изотермы экстракции неодима для растворов ДБФК в *n*-парафине, содержащих и не содержащих цирконий.

Таблица 4. Влияние концентрации Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	²⁴¹ Am
2	100	0.1	0.1	0.16	0.25	0.36	0.5	0.54	0.75	0.13
4	50	0.44	0.47	0.57	0.77	1.16	1.44	1.65	5.5	0.45
8	25	1.1	3.4	3.6	4.2	6	7.4	7.1	16.5	3.2
20	10	2.2	27	17	35	35	42	30	69	21
25	8	2.4	71	27	81	72	63	48	190	38
33	6	2.6	120	28	95	78	65	48	200	41

Таблица 5. Влияние содержания Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения РЗЭ. Водная фаза: 2 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в декалине

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								P, мг/л
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	²⁴¹ Am	
2	100	0.31	0.34	0.42	0.38	0.64	0.58	0.62	0.32	260
4	50	0.59	1.4	1.6	1.65	2.5	2.1	2.1	1.42	240
8	25	1.6	8	7.3	8.5	8.8	9.3	9.6	7.2	240
20	10	3	29	19	16	12,4	35	35	13	170
25	8	3.3	69	30	44	39	63	85	38	130
33	6	3.4	107	39	215	115	85	105	118	110

Таблица 6. Влияние содержания Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения РЗЭ. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в хлороформе

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								P, мг/л
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	²⁴¹ Am	
2	100	<0.02	0.09	0.16	0.17	0.3	0.45	0.45	0.09	110
4	50	0.08	0.33	0.48	0.47	0.83	1.1	1.1	0.27	110
8	25	0.92	3.3	3.5	4.3	6.6	7.8	7.9	2.3	110
20	10	2.8	30	20	37	40	39	47	23	82
25	8	3.2	45	25	60	61	48	56	44	70
33	6	3.0	54	28	80	80	52	58	55	64

пределения наблюдается при обоих значениях – 6 и 8. Вероятно, в этих условиях образуются наиболее устойчивые и/или наиболее гидрофобные экстрагируемые соединения.

Поведение лантана отличается от поведения лантанидов и Am. Коэффициент распределения La с увеличением содержания Zr растет значительно медленнее, чем у лантанидов, и при соотношении ДБФК/Zr = 6 D_{La} становится более чем на порядок меньше D всех лантанидов и америция. Другой осо-

бенностью системы является то, что при соотношении ДБФК/Zr = 10 и менее нарушается порядок монотонного увеличения D с увеличением порядкового номера лантанида. Коэффициент распределения церия становится заметно больше, чем D_{Pr} , а D_{Nd} превышает D ряда следующих за ним лантанидов и т.д.

В табл. 5 и 6 показаны коэффициенты распределения микроколичеств ²⁴¹Am и ряда РЗЭ в зависи-

Таблица 7. Влияние содержания Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения РЗЭ. Водная фаза: 1 моль/л HCl, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в хлороформе

Zr, ммоль/л	ДБФК/ Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								Р, мг/л
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	²⁴¹ Am	
2	100	0.11	0.11	0.12	0.14	0.33	0.71	0.68	0.035	80
4	50	0.12	0.13	0.22	0.2	0.5	1.13	1.1	0.085	50
8	25	0.17	0.29	0.41	0.38	1	2.26	2.2	0.23	44
20	10	0.45	0.88	1.28	1.14	2.2	3.67	3.6	0.67	17
25	8	0.58	1.09	1.57	1.34	2.4	2.77	2.7	0.76	<10
33	6	0.51	0.89	1.26	1.05	1.53	1.34	1.34	0.61	<10

Таблица 8. Влияние содержания Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения РЗЭ. Водная фаза: 1 моль/л HCl, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в декалине

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								Р, мг/л
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	²⁴¹ Am	
2	100	0.41	0.83	1.19	1.18	2.3	2.7	2.5	0.82	310
4	50	0.64	1.4	2.3	2	4.1	4.2	3.8	1.4	300
8	25	1.15	2.6	3.2	3.9	7.4	6.4	6	2.3	300
20	10	3	6.7	27	10.3	18.4	13.5	10.7	6.8	210
25	8	4.4	9	55	14	24	15	11.7	10.5	200
33	6	6.2	12	105	23	61	21	14	52	130

мости от содержания циркония в экстрагенте – растворах ДБФК в декалине и хлороформе.

Так же как и в ОНТ, в системах с растворителями декалин и хлороформ наблюдается заметное отличие в экстракционном поведении лантана и лантанидов. Так же при соотношении ДБФК/Zr = 10 и менее нарушается порядок монотонного увеличения *D* с увеличением порядкового номера лантанида. В отличие от системы с растворителем ОНТ в системах с растворителями декалин и хлороформ максимальные значения *D* лантана, лантанидов и америдия наблюдаются при соотношении ДБФК/Zr = 6. По экстракционной способности соединений Zr и ДБФК к РЗЭ и ТПЭ растворители располагаются в ряд: декалин >> ОНТ, хлороформ. Это относится как к экстракции нестехиометрическими соединениями, так и к экстракции стехиометрическими соединениями Zr и ДБФК. Чрезвычайно высокую экстракцию в декалин, по-видимому, можно объяснить специфической сольватацией – способностью ароматических соединений образовывать с органическими кислотами комплексы с переносом заряда [13]. Коэффициенты распределения РЗЭ и ТПЭ при их экстракции комплексами Zr и ДБФК на 2–3 по-

рядка превышают *D* при экстракции только ДБФК. Наиболее сильно возрастает экстракция Ce, Nd и Am.

При насыщении ДБФК цирконием заметно увеличивается наряду с силой комплексной кислоты Zr(ДБФК)_{*n*} и ее гидрофобность. Это видно по заметному уменьшению содержания фосфора в водной фазе экстракционных систем (табл. 5 и 6), связанного с присутствием в водной фазе только соединений ДБФК.

В табл. 7–9 показаны коэффициенты распределения микроколичеств ²⁴¹Am и ряда РЗЭ в зависимости от содержания циркония в экстрагенте – растворах ДБФК в декалине, хлороформе и ОНТ в системе, содержащей соляную кислоту.

В отличие от экстракционных систем с азотной кислотой во всех системах с HCl *D* элементов при насыщении экстрагента цирконием увеличивается гораздо слабее (на порядок и более). Кроме этого системы с HCl имеют ряд существенных отличий от систем с HNO₃.

Например, в системе с растворителем хлороформ в отличие от системы с HNO₃ La слабо от-

Таблица 9. Влияние содержания Zr в экстрагенте на коэффициенты распределения РЗЭ. Водная фаза: 1 моль/л HCl, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Zr, ммоль/л	ДБФК/Zr, моль/моль	Коэффициенты распределения								P, мг/л
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	²⁴¹ Am	
2	100	0.13	0.12	0.14	0.13	0.24	0.53	0.48	0.041	70
4	50	0.13	0.15	0.21	0.20	0.68	1.52	1.44	0.11	70
8	25	0.17	0.28	0.33	0.34	0.78	1.84	1.78	0.22	70
20	10	0.58	1.07	1.45	1.36	2.1	2.86	2.7	0.73	30
25	8	0.61	1.37	1.93	1.68	2.52	2.37	2.2	1.21	15
33	6	0.64	1.38	1.84	1.65	2.2	1.54	1.6	1.03	<10

деляется от и лантанидов, коэффициенты распределения достигают максимальных значений при мольном соотношении ДБФК/Zr, равном 8 или 10 (Gd, Y). В системе с HNO₃ это соотношение 6 или 6–8. В системе хлороформ–HCl при соотношении ДБФК/Zr, равном 100, D_{Am} в 3 раза меньше D_{Ln} , что может позволить осуществить разделение РЗЭ и ТПЭ.

В системе с ОНТ, так же как и в системе с хлороформом, возможно разделение РЗЭ и Am при соотношении ДБФК/Zr, равном 100. Максимальные значения коэффициентов распределения наблюдаются при соотношении ДБФК/Zr, равном 6–8 для Am, La, Ce, Pr и Nd, 8 для Sm и 10 для Gd и Y.

Извлечение РЗЭ и Am соединениями ДБФК и Zr возможно как нестехиометрическими соединениями, содержащими в своем составе десятки и сотни молекул ДБФК, так и стехиометрическими с 6–10 молекулами ДБФК. Селективность извлечения металлов зависит от состава соединения ДБФК с цирконием, типа растворителя и вида минеральной кислоты в водной фазе. Определенное сочетание этих факторов может приводить к изменению экстракционного поведения РЗЭ и Am и позволить облегчить их разделение.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изотопы: свойства, получение, применение. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. 600 с.

2. Weaver B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 2233–2242.
3. Плеская Н.А. Исследование экстракционных свойств фосфорорганических кислот, содержащих цирконий и гафний: Дис. ... к.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. 146 с.
4. Трофимова Е.П. Экстракционные свойства металл-содержащих фосфорорганических кислот и их применение для селективного экстракционно-хроматографического выделения редкоземельных элементов из сложных смесей: Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. 19 с.
5. Шмидт О.В. Экстракция трансплутониевых и редкоземельных элементов циркониевой солью дибутилфосфорной кислоты из азотнокислых растворов: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, 2003. 21 с.
6. Блажева И.В., Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Маширов Л.Г., Шмидт О.В. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 132–137.
7. Шмидт О.В., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Паленик Ю.В., Голецкий Н.Д., Степанов А.И. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 6. С. 537–546.
8. Глеков Р.Г., Шмидт О.В., Паленик Ю.В., Голецкий Н.Д., Сухарева С.Ю., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. // Химия и технология экстракции: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. Т. 1. С. 235–244.
9. Hardy C.J., Scargill D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 10, N 3/4. P. 323.
10. Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 309–313.
11. Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 34–39.
12. Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. // Dan. Sci. J. 2017. № 3. P. 4–10.
13. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА УРАНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© 2021 г. Д. А. Елатонцев^{а, *}, А. П. Мухачев^б, Ю. Ф. Коровин^а, Н. Д. Волошин^а

^аДнепропетровский государственный технический университет, Каменское, Украина

^бИнститут геотехнической механики им. Н. С. Полякова НАН Украины, Днепр, Украина

*e-mail: ya.nah2015@yandex.com

Получена 24.03.2020, после доработки 06.06.2020, принята к публикации 16.06.2020

Исследован процесс сорбционного разделения урана и РЗЭ после кислотного выщелачивания уран-фосфор-редкоземельного химконцентрата модифицированным гранулированным сорбентом на основе фосфата целлюлозы (МГФЦ). Установлено, что МГФЦ эффективно поглощает U(VI) из раствора, при этом РЗЭ остаются вместе с фосфором и фтором в рафинате. Определены зависимости обменной емкости МГФЦ для U(VI) и РЗЭ от объема пропущенного фильтрата. Динамическая емкость сорбента по U(VI) достигает 100 мг/г, степень извлечения U(VI) из раствора превышает 94%. Показано, что десорбцию урана целесообразно проводить раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при температуре $50 \pm 2^\circ\text{C}$ с предварительным окислением U(IV) до U(VI) непосредственно на сорбенте 0.5%-ным раствором HNO_3 с добавлением 2% NaNO_2 . Сорбционное извлечение U(VI) на МГФЦ позволяет исключить стадию экстракционной очистки от РЗЭ при производстве закиси-оксида урана. Выявлена возможность сорбционного отделения РЗЭ от радиоактивных изотопов на МГФЦ, емкость сорбента по РЗЭ составляет 70 мг/г.

Ключевые слова: сорбция, обменная емкость, фосфат целлюлозы, U(VI), редкоземельные элементы, азотная кислота, выщелачивание, сорбент.

DOI: 10.31857/S0033831121040110

Одним из основных источников для производства урана являются сложноминеральные руды, содержащие фосфаты, РЗЭ, скандий, торий и радиоактивные элементы – ^{228}Ra , ^{228}Ac и ^{232}Th . К таким рудам относятся концентрат «Меловое» (Казахстан) и фосфориты Новополтавского месторождения (Украина). Главным условием переработки сырья такого типа является очистка урана от РЗЭ и продуктов распада урана и тория до санитарных норм [1].

В промышленной практике отделение урана от РЗЭ и радиоактивных примесей было реализовано в процессе экстракционного разделения из азотно-фосфорнокислых сред, в ходе которого уран переходил в экстрагент (смесь трибутилфосфата (ТБФ) и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК)),

а РЗЭ и радиоактивные продукты распада – в рафинат. РЗЭ после очистки от радиоактивных примесей направляли на получение концентратов и индивидуальных элементов [2, 3]. Недостатками этого процесса были сложность аппаратного оформления и взрывопожароопасность производства.

Современные технологии извлечения урана из руд предусматривают сорбцию урана из пульпы или растворов на ионообменных смолах [4]. Для получения концентрата закиси-оксида урана необходима дополнительная очистка элюатов урана от РЗЭ и радиоактивных примесей (экстракционная очистка, углеаммонийное высаливание и другие). Производство синтетических ионитов связано с рядом технологических, санитарных затруднений, требует расхода дефицитного сырья и реактивов [5]. Суще-

ствуется необходимость в разработке новых, более экономичных сорбентов для извлечения урана из растворов и пульп [6].

Ранее было установлено [7], что сорбент на основе ФЦ обладает избирательной сорбцией по урану из растворов выщелачивания руд с помощью серной и азотной кислот. При сорбции из растворов с содержанием урана 1.5–2.0 г/дм³ при pH 3 полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) по U(VI) достигает 200 мг/г. Высокая химическая и механическая стойкость сорбентов на основе ФЦ позволяет проводить сорбцию урана из растворов и пульп при температуре до 70°C. Однако при использовании в качестве основы сорбента древесных опилок и хлопчатобумажных тканей сорбент имеет волокнистую, чрезмерно уплотняющуюся структуру, что не позволяет использовать его для работы в пульпах, требует разработки специальной сорбционной аппаратуры [8]. Поэтому, более целесообразно применять природные лигнин-целлюлозосодержащие материалы, обладающие отличными физическими свойствами, например, ореховую, абрикосовую, персиковую и другие виды скорлупы и косточек.

Созданный в Севастопольском государственном университете сорбент «Фолиокс» на основе ореховой скорлупы и фруктовых косточек был успешно испытан для доочистки конденсата установок СВО-3 и СВО-7, очистки радиоактивных сред низкой и средней активности от радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co [9, 10]. Результаты исследований показали перспективность применения сорбентов-ионообменников на основе растительных отходов. При использовании в качестве сырья грецкого ореха, абрикосовой и других косточек стоимость получения ионитов составит не более \$1/кг. Однако сорбция урана на ФЦ так и не получила промышленного применения.

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по определению возможности сорбционного отделения урана от РЗЭ и РЗЭ от радиоактивных примесей с целью упрощения технологии и исключения стадии экстракции. Целью данной работы было изучение условий применения сорбента МГФЦ для выделения урана и РЗЭ из концентрата, содержащего фосфор и радиоактивные элементы, в динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворе после кислотного вскрытия коллективного уран-фосфор-редкоземельного химконцентрата, полученного при переработке фосфоритов месторождения «Меловое». Химический состав исходного концентрата, %: U 1.8–2.5, РЗЭ 11–13, P₂O₅ 11–13, CaO 5, F 2.7. Навеску химконцентрата распульповывали водой до Т : Ж = 1 : 4 и выщелачивали в течение 2 ч при температуре 65 ± 5°C с расходом азотной (серной) кислоты 45–50% к массе сухого концентрата. Фильтрат анализировали на содержание U, РЗЭ по стандартным методикам [11, 12] и направляли на сорбцию, кек – на доизвлечение скандия.

Сорбент типа ФЦ готовили следующим образом. Смесь скорлупы грецких орехов, косточки абрикоса и сливы механически измельчали до гранул размером 0.8–1.6 мм и обрабатывали 5%-ным водным раствором NaOH при температуре 90 ± 2°C в течение 4 ч. Полученную целлюлозу отмывали от щелочи водой до pH 7.0–7.5 и пропитывали рабочим раствором, состоящим из 20% H₃PO₄, 40% CO(NH₂)₂ и 40% H₂O, при гидромодуле 1 : 2.5 и температуре 18–20°C в течение 6–10 ч. Модифицированную целлюлозу подвергали термической обработке при температуре 180 ± 2°C в течение 3–4 ч. Полученную массу с температурой 100–110°C обрабатывали водой с температурой 20–30°C в течение 1 ч. Сорбент отмывали дистиллированной водой и выдерживали в течение 6 сут в дистиллированной воде, после чего высушивали до постоянной массы при 100 ± 3°C. Основные структурно-сорбционные характеристики сорбента МГФЦ, определенные согласно ГОСТам 10900, 10896, 10898 и 17338, приведены в табл. 1. Расчет статической и динамической обменной емкости МГФЦ выполняли согласно ГОСТ 20255.

Содержание азота в МГФЦ определяли полумикрометодом Кьельдаля [13], содержание фосфора – озолением по Гинзбургу [13], содержание кислотных групп определяли методом потенциометрического титрования по стандартной методике [14].

Динамическую обменную емкость МГФЦ по урану и РЗЭ определяли согласно типовой методике [14]: в колонку загружали 150 г абсолютно сухо-го сорбента МГФЦ (диаметр колонки 40 мм, высота слоя в колонке 50 см) и пропускали определенное

Таблица 1. Характеристики сорбента МГФЦ

Характеристика	Показатель
Внешний вид	Гранулы неправильной формы темно-коричневого цвета
Размер зерен, мм	0.8–2.5
Массовая доля влаги, %	10.1
Окисляемость фильтрата в пересчете на кислород, мг/г	0.94
Степень набухания ($V_{\text{наб}}/V_{\text{сух}}$)	1.85
Удельный вес, г/см ³	1.25–1.30
Насыпной вес сухого МГФЦ, г/см ³	0.70
Насыпной вес влажного МГФЦ, г/см ³	0.38
Полная статическая обменная емкость ^a по урану(VI), мг/г	175
Осмотическая стабильность, %	98

^a Из химически-чистого раствора уранилсульфата с концентрацией U(VI) 2 г/дм³ и времени концентрирования 4 сут.

количество восстановленного раствора с известным содержанием урана и РЗЭ. На выходе из колонки отбирали 50 см³ раствора и анализировали на остаточное содержание урана и РЗЭ. Скорость пропускания раствора через колонку составляла 1 дм³/ч, или 0.65 к.о./ч. После окончания сорбции МГФЦ отмывали водой от иона PO_4^{3-} , полноту отмывки контролировали качественной реакцией с молибдатом аммония [15].

Десорбцию урана и регенерацию сорбента проводили в следующем порядке:

– Отмывка насыщенного сорбента от пульпы водой – 1.5–2.0 об/об сорбента.

– Окисление U(IV) до U(VI) на МГФЦ при добавлении раствора 0.5% HNO_3 с добавкой 2% NaNO_2 .

– Десорбция урана и РЗЭ 5%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в количестве 0.8–1.0 об/об сорбента; $T = 50 \pm 1^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин.

– Отмывка сорбента от водорастворимого урана и карбоната аммония дистиллированной водой – 0.8–1.0 об/об сорбента.

– Регенерация сорбента 20%-ным раствором H_2SO_4 – 0.8–1.0 об/об сорбента; $T = 30\text{--}40^\circ\text{C}$, $\tau = 30\text{--}40$ мин.

Десорбцию проводили до содержания урана в сорбенте 1 мг/г. С целью уменьшения содержания Р и Fe карбонатный регенерат нейтрализовался азотной кислотой до pH 2–3. Осадок отфильтровывали, а из фильтрата осаждали диуронат аммония.

Фосфорный осадок прокаливали при $800 \pm 10^\circ\text{C}$ и определяли химический состав по стандартным методикам [11, 12]. С целью устранения отрицательного влияния Fe^{3+} на процесс сорбции проводили восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ раствором гидросульфита натрия. Полноту восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ проверяли по отсутствию трехвалентного железа качественной реакцией с сульфосалициловой кислотой [15].

Для измерения активности изотопов ^{228}Ra , ^{228}Ac и ^{232}Th в растворе после выщелачивания и в кислой среде урана применяли гамма-спектрометрическую систему InSpector 1000 со сцинтилляционным детектором (NaI) с использованием программного обеспечения ISOCS (In Situ Object Counting System). Погрешность измерений составляла $\pm 5\%$. В исследовании использовали химические реактивы марки ч.д.а.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате вскрытия уран-фосфор-редкоземельного химконцентрата азотной кислотой был получен раствор с содержанием урана 3.5–5.5 г/дм³, РЗЭ 20–25 г/дм³, Fe^{3+} 7 г/дм³, P_2O_5 60 г/дм³, Th 0.1% и избыточной кислотностью 100–120 г/дм³. Выход кека составлял 30–40% от исходной массы, содержание урана – 0.09–0.14%. РЗЭ в сбросном кеке обнаружены не были. Полученный после вскрытия раствор содержал

до $7 \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$, что затрудняло сорбцию урана. Суммарная активность раствора составляла $11 \times 10^3 \text{ Бк/дм}^3$ ($3 \times 10^{-7} \text{ Ки/дм}^3$).

При вскрытии по сернокислому варианту был получен раствор с содержанием урана $3.5\text{--}5.5 \text{ г/дм}^3$, РЗЭ $10\text{--}15 \text{ г/дм}^3$ при избыточной кислотности $100\text{--}150 \text{ г/дм}^3$. Выход кека составлял $25\text{--}30\%$ от исходной массы, содержание урана – $0.028\text{--}0.033\%$. Содержание РЗЭ в остатке после вскрытия составляло $18\text{--}30\%$. Поэтому для исследований был выбран азотнокислотный вариант.

В процессе синтеза МГФЦ по вышеописанной методике лигноцеллюлозное сырье претерпевало два основных воздействия: удаление лигниновой и гемицеллюлозной составляющей при обработке раствором NaOH (мерсеризацию) и химическое модифицирование целлюлозной составляющей при взаимодействии с рабочим раствором (фосфорилирование). Элементный анализ МГФЦ показал содержание фосфора 15.3% , азота – 7.17% . Ранее было установлено [16], что в результате фосфорилирования гидроксилсодержащих полимеров смесью фосфорной кислоты и карбамида получают фосфорсодержащие катиониты с фосфатными функциональными группами типа $\text{OPO}(\text{OH})_2$. Это позволяет предположить присутствие групп такого типа в структуре МГФЦ. Кроме того, возможно наличие азотсодержащих групп: амидных CONH_2 и имидных CONHCO . Таким образом, МГФЦ является слабокислотным катионитом с суммарным содержанием кислотных групп 4.03 мг-экв/г .

Статическая емкость МГФЦ по урану(VI) из раствора после выщелачивания азотной кислотой с концентрацией $\text{U(VI)} \text{ } 4.8 \text{ г/дм}^3$, РЗЭ 20 г/дм^3 и времени концентрирования 24 ч составила 75 мг/г , содержание урана в рафинате РЗЭ – $\leq 1 \text{ мг/дм}^3$. Это подтвердило хорошую селективность МГФЦ по отношению к урану в присутствии радиоактивных примесей и РЗЭ.

Кривые сорбции в динамических условиях приведены на рис. 1.

Из данных рис. 1 видно, что равновесная концентрация по РЗЭ наступает при $70\text{--}75\%$ от равновесной концентрации по урану. Резкое снижение концентрации урана в растворе при пропускании 1 к.о. фильтрата, по-видимому, объясняется сорбцией урана на МГФЦ. После насыщения обменной

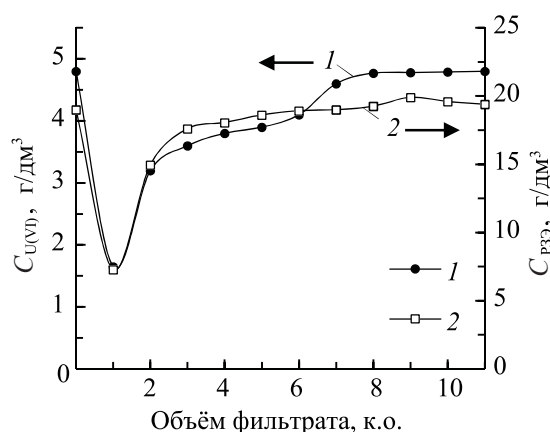
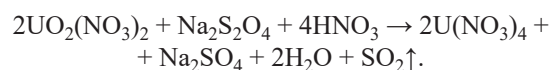


Рис. 1. Зависимость концентрации от объема пропущенного через колонку восстановленного раствора (фильтрата): 1 – U(VI) , г/дм^3 ; 2 – РЗЭ(III), г/дм^3 .

емкости сорбента при дальнейшем пропускании фильтрата через колонку концентрация урана в нем начинает увеличиваться. По аналогичному принципу изменяется концентрация РЗЭ в фильтрате – на начальном этапе процесса РЗЭ сорбируются на МГФЦ вместе с ураном. В дальнейшем содержание РЗЭ в растворе увеличивается по причине вымывания их из сорбента фильтратом.

При введении в азотнокислый раствор гидросульфата натрия одновременно с восстановлением $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ шестивалентный уран переходил в четырехвалентное состояние:



Восстановленный раствор с содержанием $\text{U(IV)} \text{ } 4.8 \text{ г/дм}^3$ и РЗЭ 20 г/дм^3 , пропускали через колонку, заполненную МГФЦ. После сорбции получены рафинаты с содержанием урана $1.2\text{--}2.0 \text{ г/дм}^3$ и РЗЭ $16.5\text{--}21.0 \text{ г/дм}^3$. При этом динамическая обменная емкость (ДОЕ) по урану находилась в пределах от 60 до 100 мг/г . Результаты опытов за одну стадию (после пропускания 1 к.о.) сорбции представлены в табл. 2.

Ранее было установлено [17], что при использовании в качестве элюента раствора карбоната аммония происходит избирательная десорбция урана с отделением от примесей алюминия и железа, частично сорбированных на целлюлозных ионообменниках. В настоящем исследовании остаточная емкость МГФЦ по урану после десорбции

Таблица 2. Среднее содержание урана(VI) и РЗЭ в растворе при выщелачивании химконцентрата азотной кислотой

Исходный раствор		Раствор после сорбции	
$C_{U(VI)}$, г/дм ³	$C_{РЗЭ}$, г/дм ³	$C_{U(VI)}$, г/дм ³	$C_{РЗЭ}$, г/дм ³
4.6 ± 0.1	24.7 ± 0.1	1.8 ± 0.1	19.1 ± 0.1

составила 1 мг/г, что подтвердило правильность выбора элюента. Десорбция U(IV) 5%-ным раствором карбоната аммония проходила в течение 8 ч, при этом полнота процесса составила 80%. Для интенсификации процесса проводили окисление урана 0.5%-ным раствором HNO₃ с добавкой NaNO₂. В результате продолжительность десорбции снизилась до 30 мин, содержание U(VI) в азотно-кислом регенерате составило 0.036–0.12 г/дм³, РЗЭ – 1–3 г/дм³. Результаты опытов по десорбции урана приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что окисление урана происходит удовлетворительно – в течение 30–40 мин степень десорбции достигает 95%. Данные химического анализа карбонатного регенерата (%): U 72.83, P 1.10, V 0.02, Fe 0.22, Cu 0.0096, Na 0.0110, K 0.0380, Si 0.020, Al 0.003, РЗЭ не обнаружены.

В связи с повышенным содержанием P и Fe (1.1 и 0.22% соответственно) было опробовано двухстадийное осаждение концентрата путем карбонатного высаливания диураната аммония, полученного после отделения фосфатного осадка. Полученные кристаллы аммоний-уранилтрикарбоната прокаливали до закиси-окиси следующего состава, %: U 84.2, P 9.4×10^{-2} , V 0.01, Fe 1.9×10^{-2} , Cu 4.6×10^{-4} , Na 0.003, K 0.006, Si 3.1×10^{-2} , Al 2.6×10^{-3} , суммарная активность <1 Бк/г (<1 × 10⁻¹⁰ Ки/г), РЗЭ не обнаружены.

По данным анализа видно, что после углеаммонийного высаливания химического концентрата, осажденного из карбонатного регенерата, образу-

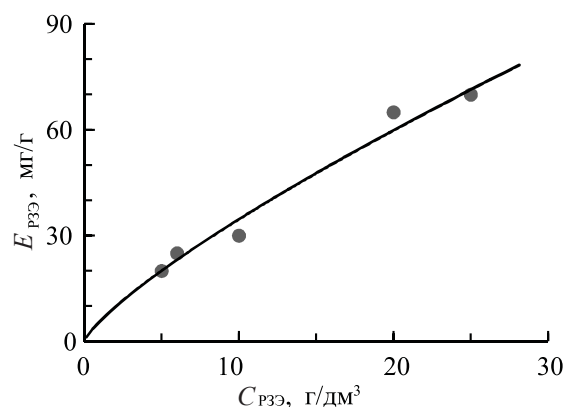


Рис. 2. Зависимость емкости МГФЦ по РЗЭ от концентрации РЗЭ в растворе.

ется закись-окись урана, отвечающая стандарту СТ РК 2573–2014 по всем примесям, кроме кремния. Вопрос о причине загрязнения продукции кремнием требует дальнейшего изучения.

Сорбент МГФЦ обладает высокой механической прочностью, осмотической стабильностью и селективностью по отношению к урану, что способствует сорбционному концентрированию урана после его кислотного выщелачивания из руд. Способность сорбента сорбировать уран из сильнокислотных сред расширяет области его применения. Восстановление U(VI) до U(IV) с помощью NaHSO₃ эффективно при кислотности ≥120 г/дм³, а при кислотности ≤100 г/дм³ уран выпадает в осадок. Окисление U(IV) смесью HNO₃ и NaNO₂ позволяет достичь 99%-ной десорбции образующегося U(VI) с МГФЦ. Десорбция урана карбонатом аммония обеспечивает остаточную емкость сорбента на уровне 1 ± 0.1 мг/г.

В результате опытов по сорбции РЗЭ на МГФЦ была определена емкость сорбента в зависимости от концентрации РЗЭ в растворе (рис. 2). Из раствора, содержащего 25 г/дм³ РЗЭ, емкость МГФЦ составляет 70 мг/г. Десорбция РЗЭ с помощью 5%-ного раствора (NH₄)₂CO₃ позволяет добиться отде-

Таблица 3. Среднее содержание урана(VI) в растворе при выщелачивании химконцентрата азотной кислотой

V , см ³	Раствор		Карбонатный регенерат		Степень извлечения, %
	до сорбции	после сорбции	V , см ³	$m_{U(VI)}$, г	
	$m_{U(VI)}$, г	$m_{U(VI)}$, г			
2700	12.2 ± 0.1	4.3 ± 0.1	1500	7.4 ± 0.1	95.9 ± 0.1

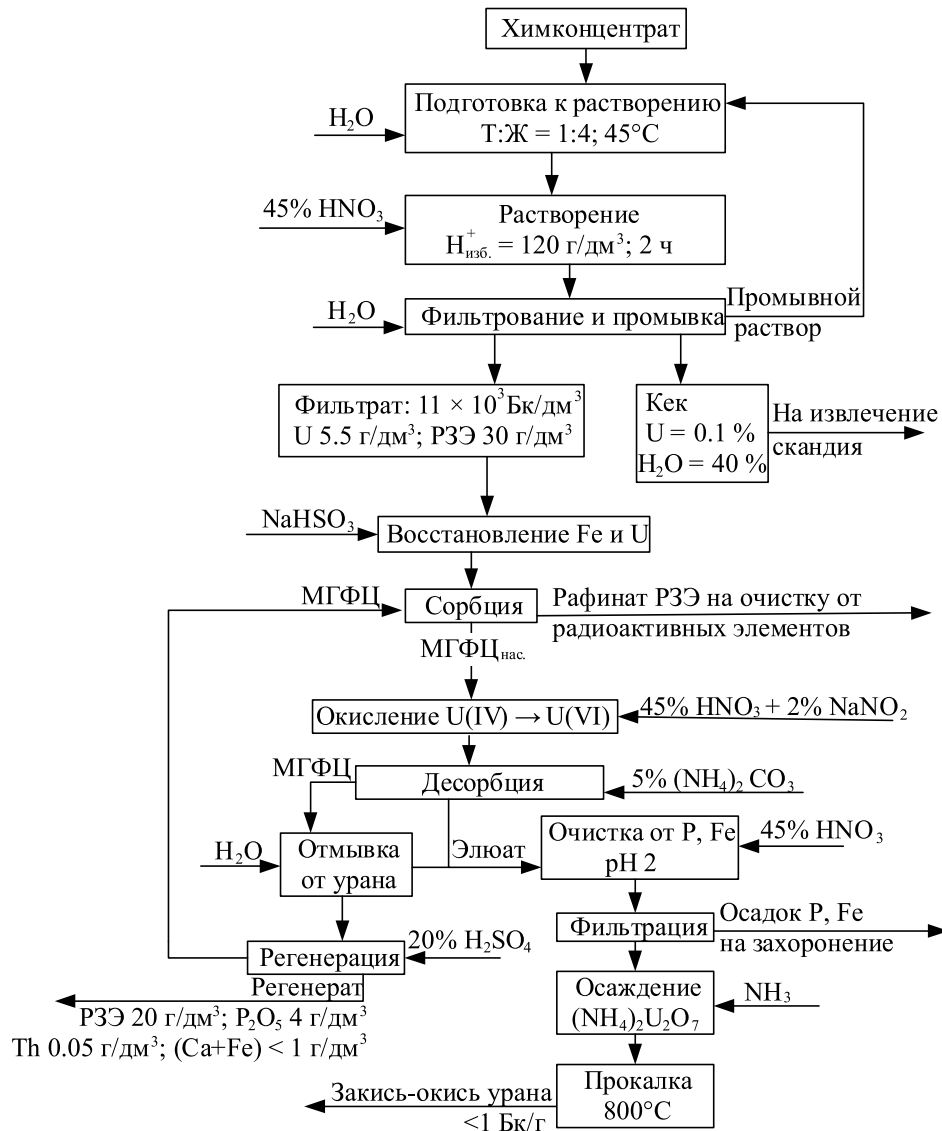


Рис. 3. Технологическая схема сорбционной переработки уран-фосфор-редкоземельного химконцентрата.

ления урана и тория от продукционного регенерата, который перерабатывается с получением концентратов легкой и среднетяжелой групп РЗЭ. Рафинат после сорбционного извлечения РЗЭ, урана и тория направляется на производство азотно-фосфорного удобрения нитрофос. Карбонатный раствор, содержащий уран, ^{232}Th , ^{228}Ra и ^{228}Ac , направляется на захоронение.

Для восстановления обменной емкости МГФЦ предлагается проводить его регенерацию с использованием 20%-ной H_2SO_4 при 30–40°C в течение 1 ч. После регенерации насыщенного МГФЦ

с содержанием РЗЭ 70 мг/г при скорости пропускания раствора H_2SO_4 через колонку 1 к.о./ч было достигнуто содержание РЗЭ в сорбенте 2 мг/г. Концентрация РЗЭ в регенерате составила 10 г/дм³. В дальнейшем он направлялся на осаждение концентрата РЗЭ аммиаком при pH 8–9.

Таким образом, на основании проведенных исследований определена возможность эффективного разделения урана и РЗЭ от примесей на сорбенте МГФЦ. Это позволило увеличить степень извлечения урана, а также предложить новую технологию

скую схему получения концентрата закиси-оксида урана (рис. 3).

Следует отметить, что сорбент МГФЦ в отличие от КУ-2-8 способен поглощать Fe, Ca и Ra из растворов. При этом обеспечивается очистка раствора от ^{232}Th , ^{228}Ra и ^{228}Ac . В соответствии со схемой получают элюат состава, г/дм³: РЗЭ 10–20, Р₂О₅ 4, Th 0.05, (Ca + Fe) < 1. Побочный продукт – рафинат (40–50 г/дм³ Р₂О₅, ≤ 1 г/дм³ РЗЭ, Th 0.05 г/дм³) утилизируется в производстве удобрения нитрофос.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов К.М., Молчанова Т.В., Крылова О.К. // Горн. журн.. 2018. № 7. С. 59–63.
2. Авдонин Г.И., Гуров В.А., Мамошин М.Ю., Пикалова В.С. // Разведка и охрана недр. 2017. № 12. С. 48–55.
3. Смирнов К.М., Молчанова Т.В., Акимова И.Д., Крылова О.К. // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 2. С. 90–94.
4. Молчанова Т.В., Смирнов К.М., Крылова О.К. // Атом. энергия. 2019. Т. 126, № 4. С. 205–211.
5. Кузин Р.Е., Брыкин С.Н., Таиров Т.Н. // Тонкие хим. технологии. 2016. Т. 11, № 5. С. 21–25.
6. Смирнов К.М., Молчанова Т.В., Ананьев А.В. и др. // Атом. энергия. 2017. Т. 122, № 6. С. 309–314.
7. Ласкорин Б.Н., Бабенко А.М., Филиппов Е.А., Трубников А.Ф. // Успехи химии. 1975. Т. 44, № 5. С. 761–781.
8. Пирматов Э.А., Шодиев А.Н.У., Хасанов А.С. и др. // Universum: технические науки. 2019. № 11-1 (68).
9. Ерофеев В.А., Черкашина Н.И. // Естественные и технические науки. 2019. № 3. С. 52–54.
10. Стрелко В.В., Милютин В.В., Псарева Т.С. и др. // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобыля. 2016. Т. 26. С. 96–100.
11. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 433 с.
12. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
13. Климова М.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
14. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
15. Лурье Ю.Ю. // Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
16. Хмылко Л.И., Орехова С.Е. // Свиридовские чтения. 2012. Т. 8. С. 232–239.
17. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–322.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЧЕННОЙ ТРИТИЕМ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ТРИТИЯ

© 2021 г. А. В. Синолиц, М. Г. Чернышева, Г. А. Бадун*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: badunga@yandex.ru

Получена 28.03.2020, после доработки 28.03.2020, принята к публикации 15.04.2020

Показана принципиальная возможность получения меченой тритием гиалуроновой кислоты с помощью метода термической активации. Рассматривается влияние условий подготовки препаратов и проведения реакции изотопного обмена на удельную активность меченого продукта и равномерность распределения трития по молекулам с разной молекулярной массой. Показано, что при мягких условиях проведения эксперимента и двойной диализной очистке препаратов (перед и после введения трития) удастся получить меченую тритием гиалуроновую кислоту с удельной активностью 26–52 ГБк/г без существенного изменения молекулярно-массового распределения.

Ключевые слова: тритий, гиалуроновая кислота, метод термической активации трития, меченые соединения

DOI: 10.31857/S0033831121040122

Гиалуроновая кислота (ГК) – природный биополимер, состоящий из остатков *D*-глюкуроновой кислоты и *D-N*-ацетилглюкозамина, соединенных поочередно β -1,4- и β -1,3-гликозидными связями. ГК применяется в косметологии и регенеративной медицине [1], обладает высоким сродством к биологическим тканям, в которых содержится в значительном количестве [2]. Обнаружено, что ГК также обладает высоким сродством к рецепторам CD44, которые переэкспрессируются клетками некоторых видов рака и локализуются на их поверхности [3, 4]. Известно о модификации поверхности углеродных наноматериалов гиалуроновой кислотой. Частицы углерода луковичной структуры, нековалентно модифицированные ГК, лучше захватывались раковыми клетками [5]. Таким образом, с помощью ГК возможно улучшить средства доставки лекарственных препаратов или диагностических средств для терапии или диагностики рака на основе углеродных наноматериалов.

ГК можно определять спектрофотометрически в комплексе с энзимом по модифицированному методу Моргана–Эльсона [6], однако этот подход сильно осложняется для окрашенных образцов и в присутствии веществ, обладающих схожими с ГК химическими свойствами. Для определения ГК в сложных объектах, включая живые системы, можно использовать радиоактивные индикаторы в составе лигандов, образующих комплекс с ГК [7]. Известно о введении трития в ГК методом Вильцбаха, однако при этом образуется большой набор меченных тритием олигомеров, отличающийся по составу от исходного препарата [8].

Для введения радиоактивной метки непосредственно в ГК видится перспективным метод термической активации трития [9]. При использовании мягких условий проведения реакции удастся получить меченные тритием биополимеры и природные смеси сложного неопределенного состава без изменения их физико-химических свойств [10]. С помощью этого метода успешно вводили тритий в саха-

ра и соединения на их основе [11, 12]. С помощью данного метода удалось получить меченный тритием хитозан (M_w 210 кДа) с удельной активностью 9.5 ТБк/ммоль [13], что позволило использовать его для количественного определения связывания с коллагеновыми матрицами и следить за сохранностью получаемых покрытий в экспериментах как *in vitro*, так и *in vivo* [14].

При разработке методик введения трития в ГК с помощью метода термической активации трития необходимо учитывать свойства этого соединения. ГК очень хорошо растворима в воде, при высокой концентрации сильно повышает вязкость. Вода прочно удерживается молекулами ГК, поэтому полное удаление воды при высушивании практически невозможно и может влиять на результат взаимодействия препаратов ГК с атомами трития при проведении реакции изотопного замещения водорода. Известно, что ГК при длительном хранении в водных растворах способна уменьшать молекулярную массу за счет гидролиза гликозидных связей. Этот процесс ускоряется при повышении температуры выше 60°C, в присутствии сильных кислот и под действием ультразвука [15, 16]. Препараты ГК получают из различных природных источников, и они отличаются не только средней молекулярной массой, но и стабилизирующими компонентами, которые также будут вступать в реакцию с атомами трития. Цель данной работы заключалась в определении условий получения меченной тритием ГК с помощью метода термической активации трития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ГК в форме натриевых солей производства Lifecore (препараты с средней молекулярной массой (M_w) 100 и 200 кДа), Atomashka (препарат M_w 350 кДа).

Для подготовки препаратов к введению трития в первой серии экспериментов их растворяли в воде и использовали без дополнительной очистки. Для повышения эффективности введения трития во второй серии экспериментов препараты подвергали предварительной очистке с помощью диализа от 21 до 28 сут через мембрану MWCO 8–10 кДа Float-A-Lyzer G2 (Spectra/Por) против дистиллированной воды при температуре 4°C.

Для введения трития в препараты гиалуроновой кислоты в реакционный сосуд вносили раствор, содержащий 1 мг ГК, равномерно распределяли его по внутренней поверхности, быстро замораживали при охлаждении жидким азотом и удаляли воду лиофилизацией. Продолжительность лиофилизации изменяли в пределах от 30 до 75 мин. Далее сосуд с пленкой вещества на внутренней поверхности подсоединяли к установке для работы с газообразным тритием и удаляли воздух до остаточного давления 0.005 Па в течение 30–60 мин при комнатной температуре стенок сосуда, а также при нагревании в водяном термостате до 80°C. Затем стенки реакционного сосуда охлаждали жидким азотом, заполняли сосуд газообразным тритием до давления 0.5 Па и инициировали реакцию изотопного обмена нагреванием вольфрамовой проволоки электрическим током до температуры 1730–1960 К.

Меченное тритием вещество смывали со стенок реактора 4 мл воды. После выдерживания не менее 1 сут раствор упаривали досуха на ротаторном испарителе. На всех стадиях работы определяли радиоактивность растворов с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215. Для дополнительной очистки от лабильной метки и низкомолекулярных продуктов реакции использовали диализ через мембрану Serva MWCO 12 кДа и с помощью диализной системы Float-A-Lyzer G2 (Spectra/Por) с мембраной MWCO 8–10 кДа против дистиллированной воды при температуре 4°C в течение 7 сут.

Для определения молекулярно-массового состава препаратов ГК и распределения трития по компонентам проводили гель-проникающую хроматографию на хроматографе Waters с УФ детектором. Анализ проводили с использованием хроматографической колонки Ultrahydrogel 1000 размером 300 × 7.8 мм, заполненной гелем на основе гидроксилат-полиметакрилата с размером пор 1000 Å (Waters). В качестве подвижной фазы использовали фосфатный буфер состава K_2HPO_4 6.303 г/л, KH_2PO_4 0.513 г/л (pH 7.7 ± 0.1). Регистрацию компонентов ГК в элюате проводили с помощью УФ детектора при длине волны 210 нм. Фракции элюата собирали и измеряли их радиоактивность.

Особенности подготовки препаратов ГК к введению трития и условия их очистки приведены в табл. 1. Удельную активность очищенных препа-

Таблица 1. Подготовка препаратов ГК к введению трития и условия их очисткиПараметры введения трития и активность [³H]гиалуроновой кислоты

номер препарата	M_w , кДа	варьируемые параметры подготовки препаратов и проведения реакции изотопного обмена				изменение активности препарата при очистке, A_i/A_0		удельная активность препарата ^a , ГБк/г
		предварительный диализ, сут	лиофилизация мишени, мин	вакуумирование мишени, мин	$T_{\text{атомизатора}}$, К	после удаления лабильной метки	после диализной очистки	
1	100	–	30	30	1850	9%	4%	20
2	350	–	30	30	1850	16%	6%	14
3	100	21	50	60	1850	28%	21%	43
4	350	21	75	60	1850	39%	31%	52
5	200	28	75	60	1960	40%	22%	7 (65 ^b)
6	200	28	75	60	1850	40%	16%	49
7	200	28	75	60	1730	53%	27%	26

^aУдельная активность нормирована на исходное содержание трития в газе.^b В составе низкомолекулярных фракций препарата.

ратов рассчитывали для основного пика профиля радиоактивности. Так как при введении трития в ГК использовали протий-тритиевые смеси с содержанием трития от 20 до 80%, удельную активность нормировали на исходное содержание трития в смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения реакции с атомарным тритием использовали температуру мишени 77 К и давление газа 0.5 Па, когда для большинства химических соединений образование побочных продуктов минимально. Продолжительность атомизации трития на вольфрамовой проволоке составляла 10 с, что также способствовало уменьшению образования побочных продуктов. Температуру атомизатора изменяли от 1730 до 1960 К.

Содержание связанной воды является важным условием, влияющим на удельную активность пре-

паратов ГК. Поэтому на первом этапе работы исследовали влияние продолжительности лиофильной сушки (остаточное давление около 1 Па) и последующего вакуумирования с помощью диффузионного насоса (остаточное давление 0.005 Па) на долю трития в лабильной форме. Оказалось, что доля трития в лабильной форме уменьшается при увеличении продолжительности вакуумирования мишени с 30 до 60 мин на каждой стадии подготовки препаратов. В предварительных экспериментах было также показано, что использование нагревания стенок реактора до 80°C при вакуумировании приводит к увеличению доли меченых низкомолекулярных фракций, вероятно за счет деполимеризации препарата при таком режиме высушивания. Поэтому при подготовке препаратов нагревание в дальнейшем не использовали.

Анализ с помощью ВЭЖХ меченых препаратов после упаривания растворов досуха показал, что, помимо пика по радиоактивности, который

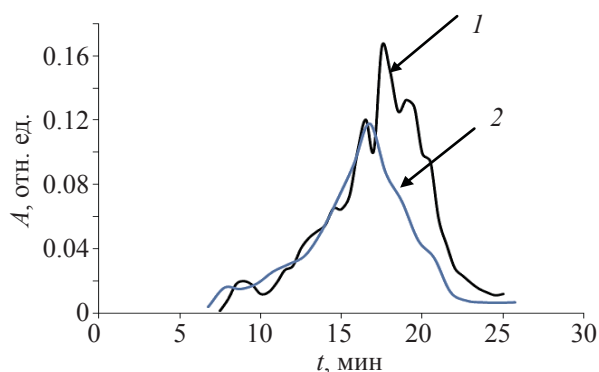


Рис. 1. Профили активности при ВЭЖХ препарата № 1: 1 – после удаления лабильной метки упариванием раствора, 2 – после диализной очистки.

соответствует времени выхода основной фракции ГК, наблюдаются дополнительные пики, соответствующие меньшей молекулярной массе. Диализная очистка препарата через мембраны MWCO 8–10 кДа приводила к удалению низкомолекулярных фракций. На рис. 1 представлены профили активности элюата препарата ГК 100 кДа до диализной очистки и после нее (табл. 1, препарат № 1).

Кинетика изменения активности меченых препаратов при диализе показана на рис. 2. Упариванием досуха внешнего раствора было показано, что в первые 3 сут диализа происходит преимущественно переход через мембрану тритиевой воды, а при больших сроках диализа возрастает доля радиоактивности в низкомолекулярных компонентах,

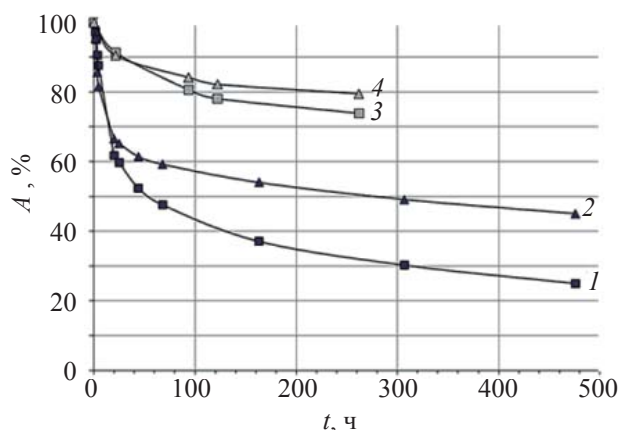


Рис. 2. Изменение активности препаратов [^3H]ГК во время диализа. Препарат: 1 – №1 (M_w 100 кДа без предварительного диализа), 2 – №2 (M_w 350 кДа без предварительного диализа), 3 – №3 (M_w 100 кДа с предварительным диализом), 4 – №4 (M_w 350 кДа с предварительным диализом).

которые не удаляются при высушивании раствора. Существенного изменения молекулярно-массового распределения препарата, определяемого по оптическому поглощению элюата, не было зафиксировано. Это было подтверждено в независимом эксперименте, когда исходный препарат ГК (M_w 350 кДа) хранился при 4°C в течение 60 и 90 сут (рис. 3). Вероятно, при диализе удаляются сопутствующие низкомолекулярные компоненты, однако, нельзя

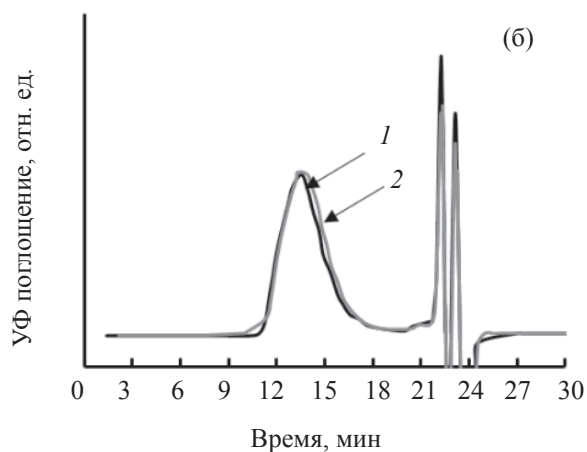
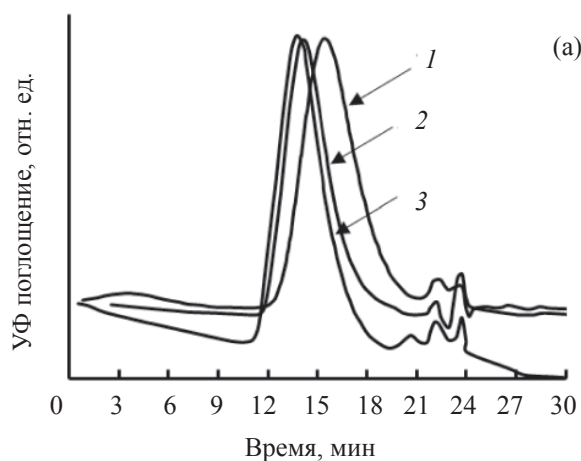


Рис. 3. Хроматографические профили препаратов ГК. (а) 1 – препарат №3 (100 кДа), 2 – препарат №6 (200 кДа), 3 – препарат №4 (350 кДа); (б) немеченый препарат ГК (350 кДа) после хранения в водном растворе при 4°C 60 (1) и 90 сут (2).

исключать их образование в процессе обработки препаратов атомами трития.

Для выяснения того, присутствуют ли низкомолекулярные компоненты в препарате изначально и как они влияют на удельную активность очищенного препарата, провели предварительную диализную очистку препаратов в течение 28 сут. Такая предварительная подготовка позволила уменьшить активность продуктов, удаляемых при диализе (рис. 2), а удельная радиоактивность очищенного препарата возросла (табл. 1).

Для выяснения того, как влияет температура вольфрамовой проволоки (T_w) на эффективность введения трития в ГК для препарата M_w 200 кДа (табл. 1, препараты 5–7,), провели эксперименты при температуре атомизатора $T_w = 1730, 1850$ и 1960 К. Препарат предварительно очищали от сопутствующих компонентов диализом в течение 21 сут. После введения трития удаляли лабильную метку упариванием растворов, а затем проводили диализ в течение 7 сут. Профили активности очищенных препаратов приведены на рис. 4.

Для препаратов, обработанных атомами трития, полученными при температуре атомизатора 1730 и 1850 К, наблюдался один пик по активности, совпадающий с пиком по УФ поглощению элюата. При анализе препарата, полученного при температуре атомизатора 1960 К, пик по активности соответствовал молекулярной массе меньшей, чем в исходном препарате. Таким образом, использование жестких условий введения трития ($T_w = 1960$ К) приводит к фрагментации молекул биополимера. Хотя от фрагментированных молекул можно избавиться с помощью диализа или фильтрацией препарата через мембрану с соответствующим диаметром пор, для получения препаратов с максимально близким к исходному составу не рекомендуется использовать такой температурный режим.

В ходе проведенной работы было показано, что метод термической активации является удобным способом получения меченной тритием гиалуроновой кислоты. Определены основные факторы, позволяющие ввести тритий в ГК с сохранением ее свойств и повысить удельную активность $[^3\text{H}]\text{ГК}$. Для этого требуется предварительная очистка ГК от низкомолекулярных компонентов с помощью диализа водных растворов при 4°C . При подготовке к

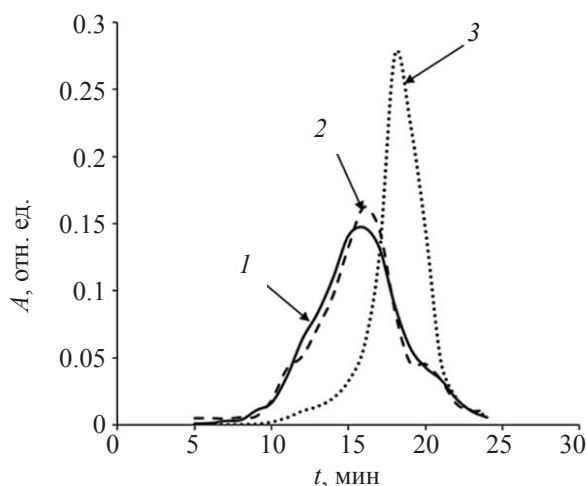


Рис. 4. Профили активности препаратов $[^3\text{H}]\text{ГК}$ (препараты № 5–7), полученных при температуре вольфрамовой проволоки, К: 1 – 1730, 2 – 1850, 3 – 1960.

введению трития необходимо максимально удалить воду из препаратов вакуумированием при остаточном давлении 0.005 Па в течение не менее 1 ч, однако без нагрева, чтобы избежать деполимеризации. Обработку препаратов атомами трития следует проводить при температуре мишени 77 К и давлении трития 0.5 Па в течение 10 с. Для уменьшения фрагментации молекул температура атомизатора должна быть не выше 1850 К. Для удаления лабильной метки и низкомолекулярных меченых фрагментов можно использовать диализ в течение 7 сут при 4°C .

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность д.б.н. И.Д. Гроздовой, д.х.н. Н.С. Мелик-Нубарову, к.ф.-м.н. И.С. Чашину за предоставление препаратов и полезное обсуждение.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20147-мол-а-вед и № 19-33-90151).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bukhari S.N.A., Roswandi N., Waqas M. et al. // Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 120. P. 1682–1695.
2. *Schaefer L., Schaefer R.M. // Cell Tissue Res.* 2010. Vol. 339. P. 237–246.
3. *Dosio F., Arpicco S., Stella B., Fatta E. // Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016. Vol. 97. P. 204–236.
4. *Edelman R., Assaraf Y.G., Levitzky I. et al. // Oncotarget.* 2017. Vol. 8. P. 24337–24353.
5. *d'Amora M., Camisasca A., Boarino A. et al. // Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2020. Vol. 188. 110779.
6. *Pepeliaev S., Hrudíková R., Jilková J. et al. // Eur. Polym. J.* 2017. Vol. 94. P. 460–470.
7. *Laurent B.G., Tengblad A. // Anal. Biochem.* 1980. Vol. 394. P. 386–394.
8. *Highsmith S., Chipman D.M. // Anal. Biochem.* 1974. Vol. 566. P. 557–566.
9. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. // Radiochim. Acta.* 2012. Vol. 100. P. 401–408.
10. *Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A. et al. // Radiochim. Acta.* 2010. Vol. 98. P. 161–166.
11. *Бадун Г.А., Ксенофонтов А.Л., Лукашина Е.В. и др. // Радиохимия.* 2005. Т. 47, № 3. С. 281–283.
12. *Сидоров Г.В., Бадун Г.А., Баумова Е.А. и др. // Радиохимия.* 2005. Т. 47, № 3. С. 284–288.
13. *Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A. et al. // Mater. Sci. Eng. C.* 2014. Vol. 37. P. 127–140.
14. *Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Bulat M. et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 2018. Vol. 106. P. 270–277.
15. *Simulescu V., Kalina M., Mondek J., Pekař M. // Polym. Degrad. Stab.* 2015. Vol. 111. P. 257–262.
16. *Mondek J., Kalina M., Simulescu V., Pekař M. // Polym. Degrad. Stab.* 2015. Vol. 120. P. 107–113.