

УДК 546.791+546.174

© 1990 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ УРАНА С ТЕТРАОКСИДОМ ДИАЗОТА

Кобец Л. В., Клавсумъ Г. Н.

Приведен обзор данных по взаимодействию оксидов урана различных степеней окисления с тетраоксидом диазота в интервале температур 273—1073 К и давлений 0,1—10 МПа. Обсуждены механизмы взаимодействия диссоциирующей системы $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$, жидкого N_2O_4 и его смесей в органических растворителях с оксидами урана в зависимости от степени окисления урана, удельной поверхности и строения оксидов, а также от агрегатного состояния N_2O_4 , наличия в нем примесей и присутствия органических растворителей. Проведен сопоставительный анализ поведения оксидов урана в сравнении с оксидами других металлов.

Библиография — 91 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1251
II. Взаимодействие оксидов урана с жидким тетраоксидом диазота	1253
III. Взаимодействие оксидов урана с газообразной диссоциирующей системой $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$	1258
IV. Взаимодействие оксидов урана со смесями N_2O_4 — органический растворитель	1263

I. ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие химической промышленности и техники требует использования нетрадиционных жидких сред, неводных и смешанных растворителей, обладающих широким диапазоном разнообразных свойств. Они позволяют решать вопросы оптимизации процессов, экологии, создания безотходных технологий и др., принципиально невозможных в водных растворах.

В области использования неводных растворителей в последние годы происходит наиболее интенсивное накопление качественных и количественных данных, необходимых для изучения общих закономерностей поведения этих сред и для создания теоретических основ процессов взаимодействия в неводных растворителях.

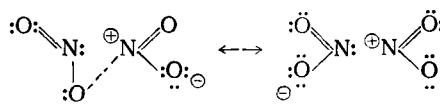
Жидкий тетраоксид диазота N_2O_4 является типичным представителем класса неводных неорганических растворителей. Ранее его физико-химические свойства исследовались для целей препаритивной химии при получении безводных нитратов. Новым этапом в изучении свойств N_2O_4 явилось его применение в качестве окислителя в ракетных двигателях, а позднее — как возможного теплоносителя для атомных электростанций [1—4].

Известно, что N_2O_4 является весьма активным химическим веществом, которое в зависимости от условий может существовать как в жидком, так и в газообразном состояниях. Химические свойства N_2O_4 в различных агрегатных состояниях заметно различаются. При атмосферном давлении N_2O_4 существует в жидком состоянии при температурах 261,8—294,15 К. Температурный интервал устойчивости жидкого N_2O_4 расширяется до 473, 523 и 553 К при давлениях 0,5; 2,0 и 10 МПа соответственно.

В диапазоне температур 263—283 К N_2O_4 имеет высокую плотность (1,470—1,515 г/см³), низкую вязкость (0,468—0,599 сПз) [4] и поверхностное натяжение 26,5 дин/см при 293 К, сравнимое с многими летучими органическими растворителями. Его электропроводность (10^{-12} Ом⁻¹ ·

$\cdot \text{см}^{-1}$) намного ниже соответствующих величин для жидких NH_3 и H_2O (10^{-11} при 239,6 К и 10^{-8} при 293 К) [5]. Диэлектрическая проницаемость растворителя составляет всего 2,42 при 291 К [6], дипольный момент жидкого N_2O_4 близок к нулю [6].

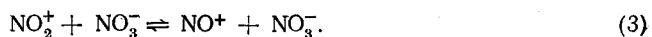
Структуры газообразного и твердого оксида N_2O_4 обсуждались в работах [7–9]. По уточненным данным [9] в газообразном N_2O_4 расстояние $r(\text{N}—\text{N})$ составляет $0,1782 \pm 0,0008$ нм, $r(\text{NO}) = 0,1190 \pm 0,0001$ нм, $\angle \text{ONO} = 135,4^\circ$. В твердом состоянии $r(\text{N}—\text{N})$ сокращается до 0,174 нм и угол до 126° [8]. Структура N_2O_4 обладает рядом особенностей, при плоском строении молекулы N_2O_4 имеют необычно высокое значение длины связи $\text{N}—\text{N}$ (на 0,03 нм больше, чем у N_2H_4 и N_2F_2). Расстояния в группировках NO_2 практически такие же, как в молекуле NO_2 . Последнее согласуется с низкими значениями констант диссоциации N_2O_4 при 239 К ($3,43 \cdot 10^{-4}$ – $2,6 \cdot 10^{-3}$). В работе [10] в рамках метода валентных схем предполагается, что наибольший энергетический вклад в стабилизацию плоской структуры вносят структуры, включающие трехэлектронные связи $\text{O} \cdots \text{O}$ между *цис*- и *транс*-атомами кислорода, вследствие резонанса $\text{O}:\text{O}^- \leftrightarrow \text{O} \cdots \text{O} \leftrightarrow \text{O}^+; \text{O}^- \leftrightarrow \text{O}^+; \text{O}^+ \cdots \text{O}^- \leftrightarrow \text{O}^+ \cdots \text{O}^-$.



Из 21 типа ионных и ковалентных структур, описывающих молекулу N_2O_4 , только одна имеет связь $\text{N}—\text{N}$, что, по мнению автора [10], объясняет большую, чем ординарная, длину связи. Оксид N_2O_4 способен к самоионизации и диссоциации по схемам.



На первых стадиях этих процессов образуются ионные пары $[\text{NO}_2^+] \cdot [\text{NO}_2^-]$, $[\text{NO}^+] [\text{NO}_3^-]$. Поскольку при действии жидкого N_2O_4 на металлы и их соли не обнаружено образования нитритов [4], предполагается, что обмен кислорода происходит сразу же вслед за диссоциацией по схеме (2).



Работами [4, 11, 12] установлено, что жидкий N_2O_4 взаимодействует со щелочными и рядом других металлов (Ag, Zn, Cu, Hg). С большинством металлов чистый N_2O_4 не взаимодействует. Для проведения реакции используют смеси N_2O_4 с органическими растворителями, которые способны увеличивать диэлектрическую проницаемость и диссоциацию N_2O_4 по схемам (1), (2). В реакциях с металлами электрон от атома металла переносится к иону NO^+ .



Продуктами реакции N_2O_4 с металлами являются нитраты, а также аддукты нитратов с N_2O_4 .

При атмосферном давлении N_2O_4 существует в жидком состоянии до 294 К. Бурая окраска жидкости обусловлена наличием диоксида азота, образующегося по реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. С повышением температуры жидкость переходит в газ с последующей диссоциацией $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$. Особенностью системы $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ является то, что ее отдельные компоненты не существуют в чистом виде [1–3], они всегда составляют равновесную смесь. Система ведет себя как целое и характеризуется присущими ей физическими и теплофизическими свойствами, подробно проанализированными в работах [1–3].

Прямая и обратная реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ протекают с очень высокими скоростями уже при комнатной температуре, равновесие между N_2O_4

и NO_2 устанавливается практически мгновенно. Диссоциация N_2O_4 осуществляется через образование возбужденной молекулы N_2O_4^* ; ΔH реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при 298,16 К равна 57,11 кДж/моль [13]. С повышением температуры скорость диссоциации N_2O_4 возрастает и при 430–450 К равновесие реакции практически полностью смещено вправо. При более высоких температурах происходит реакция $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$, равновесие ее в зависимости от температуры и давления устанавливается за 10^{-3} –10 с. С повышением давления равновесие обеих реакций смещается влево.

В качестве промежуточных соединений в системе образуются оксиды типа NO_3 , N_3O_6 , N_2O_2 , радикалы NO_3^{\cdot} , а также помимо обратимых могут реализоваться и необратимые процессы с получением N_2O_3 , O_3 , N_2 , N_2O , O_2 .

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ УРАНА С ЖИДКИМ ТЕТРАОКСИДОМ ДИАЗОТА

Ниже мы остановимся на взаимодействии оксидов урана с жидким и газообразным тетраоксидом диазота в широком интервале температур и давлений, поскольку эти процессы наиболее полно изучены.

Из работ Эддисона следует, что металлический уран взаимодействует с жидким N_2O_4 только при добавлении хлористого нитрозила [14] и нитратов алкиламмония [15] или органических растворителей (этил-ацетата, метилацетата, нитрометана и др. [16]). Процессы завершаются образованием $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, $\text{RNH}_3[\text{UO}_2 \cdot (\text{NO}_3)_3]$ или $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot mL$, где L – органическое основание. Из работ [15, 17, 18] следует, что оксиды урана либо вовсе не взаимодействуют с жидким N_2O_4 , либо реагируют с ним весьма медленно.

Характеризуя химическое поведение оксидов урана, следует отметить, что среди систем металлы – кислород одной из наиболее сложных является система уран – кислород вследствие способности урана образовывать соединения в различных степенях окисления, а также из-за существования оксидов в нескольких полиморфных модификациях и образования нестехиометрических соединений. Макаровым [19] высказано предположение, что оксиды урана подчиняются общей гомологической закономерности $\text{U}_y\text{O}_{2y+2}$; в этом ряду с увеличением y происходит исчезающее малое изменение химического состава оксидов и состав стремится к UO_2 . Данные по оксидам урана обобщены Власовым с соавт. [20].

Наибольшим количеством полиморфных форм обладает UO_3 . Известно о существовании семи кристаллических α -, β -, γ -, δ -, ε -, ξ -, η - и одной аморфной форм UO_3 [21–25]. Имеется корреляция величин удельных поверхностей триоксидов с их реакционной способностью по отношению к водороду [20, 26]. В литературе сообщается о следующих кристаллических модификациях: α -, α' -, β - и γ - U_3O_8 [27–29].

В работах [30, 31] $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ получали прокаливанием $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах 623–723 К, ε - и γ - UO_3 получали методом, описанным в [27], «активный» UO_2 – разложением $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [30]. Оксиды UO_2 , $(\text{UO}_2)_{\text{акт}}$, U_3O_8 , $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$, β - UO_3 , ε - UO_3 , γ - UO_3 имели следующие удельные поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$): 2,7; 89,0; 1,5; 9,7; 7,4; 2,8; 0,9 соответственно. Контакт оксидов урана с жидким N_2O_4 осуществлялся в запаянных ампулах при перемешивании [31].

При внесении $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ в жидкую тетраоксид диазота происходит его бурное вскипание и окрашивание жидкости в сине-зеленый цвет, свидетельствующий об образовании N_2O_5 . Скорость взаимодействия $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ с жидким N_2O_4 зависит от первоначальной предыстории получения оксида $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ и, прежде всего, от условий прокаливания $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержание в оксиде следовых количеств воды оказывает катализитическое действие на процесс.

Данные химического анализа отвечают содержанию компонентов в конечном продукте по брутто-составу $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot$

Таблица 1

Колебательные частоты тринитратоуанилата нитрозония [37]

ИК	КР	Отнесение	ИК	КР	Отнесение
2294	2295	$\nu(\text{NO}^+)$	748	750	
1525	1522	$\nu_4(\text{O}_2\text{NO}^-)$	734	743	$\nu_3(\text{O}_2\text{NO}^-)$
1255	—	$\nu_1(\text{O}_2\text{NO}^-)$	710	714	$\nu_5(\text{O}_2\text{NO}^-)$
1025	1028	$\nu_2(\text{O}_2\text{NO}^-)$	690	—	
940	—	$\nu_3(\text{UO}_2^{2+})$	260	—	$\nu_2(\text{UO}_2^{2+})$
875	871	$\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$	250	234	
801	—	$\nu_6(\text{O}_2\text{NO}^-)$	225	—	$\nu(\text{U}-\text{O}_2\text{NO})$
			210	182	$\delta(\text{U}-\text{O}-\text{U})$
			—	165	

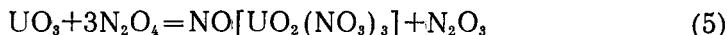
$\cdot \text{N}_2\text{O}_4$. В работе [32] формулу соединения предлагалось записывать как $\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$. Отнесение комплекса к аддукту уанилнитрата с тетраоксидом диазота в [15] сделано по наличию в его ИК-спектре полос малой интенсивности в области 1770–1730 cm^{-1} , соответствующих поглощению N_2O_4 [31–34]. Такое отнесение неоднозначно, поскольку в ИК-спектрах различных нитратов также проявляются полосы в интервале 1700–1800 cm^{-1} , отвечающие составным частотам поглощения NO_3^- [35, 36].

Для суждения о структуре соединения в работе [37] его колебательные спектры сопоставляли со спектрами тринитратоуаниллатов калия, рубидия, цезия и аммония [38, 39], которые практически совпадали как по интенсивности, так и по местоположению полос поглощения нитратных групп и иона уанила (табл. 1).

Колебания нитратных групп отвечают точечной группе симметрии C_{2v} , имеющей шесть активных в ИК-спектрах полос ($3A_1 + B_1 + 2B_2$). Согласно представлениям авторов работ [40, 41], величина расщепления полос $\nu_4 - \nu_1$, равная 270 cm^{-1} , соответствует бидентатному способу связывания нитратных групп в соединении. В его ИК- и КР-спектрах существует узкая полоса средней интенсивности при 2294 cm^{-1} , которой нет в спектрах комплексов, включающих щелочные металлы. Она характерна для колебаний иона нитрозония [42, 43]. Следовательно, продукт взаимодействия $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ с жидким N_2O_4 изоструктурен тринитратоуаниллатам Rb , Cs , K , NH_4 . Он имеет близкие с ними значения величин чисто электронных переходов в спектрах люминесценции (21 235 и 21 203 cm^{-1} для $\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ [37]).

В соответствии с формулой $\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ в комплексе обнаружен азот в степенях окисления +3 и +5, который определяли по методике [44].

Образование тринитратоуанилата нитрозония (ТНН) при взаимодействии аморфного триоксида урана с жидким N_2O_4 указывает на диссоциацию последнего по схеме (2). Процесс превращения можно представить следующим уравнением:



Продуктами реакции $\beta\text{-UO}_3$, $\varepsilon\text{-UO}_3$, $\gamma\text{-UO}_3$ с жидким N_2O_4 также является ТНН, однако их превращение происходит с меньшей скоростью по сравнению с $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$. Наиболее близок по свойствам к $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ оксид $\varepsilon\text{-UO}_3$. Степень превращения его в ТНН за 1 ч составила 0,8, $\varepsilon\text{-UO}_3$ — 0,25. Образование ТНН из $\varepsilon\text{-UO}_3$ осуществляется только через месяц, а из $\gamma\text{-UO}_3$ — более чем через полгода. При повышении температуры степень превращения всех модификаций триоксида урана в жидким N_2O_4 возрастает [45]. На рис. 1 показана зависимость степени превращения оксидов UO_3 с N_2O_4 от времени в интервале 293–423 К. Как можно видеть, скорость реакции особенно велика в начальный момент времени (10–30 мин), затем процесс постепенно замедляется и зависимость α от времени становится почти линейной. Рентгенографически обнаружено,

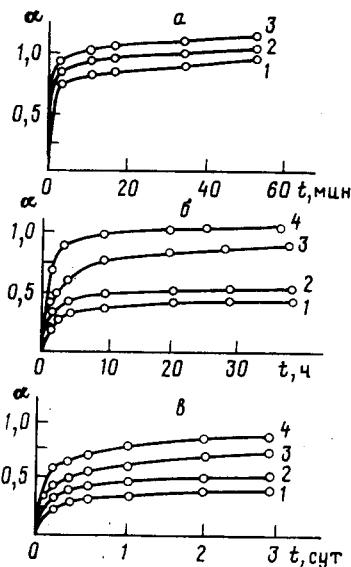


Рис. 1

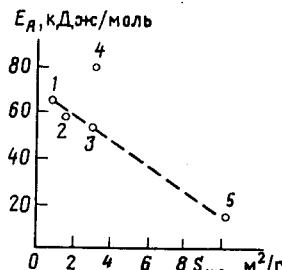


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения (α) триоксидов урана ($(UO_3)_{\text{ам}}$) (а), ε - UO_3 (б) и γ - UO_3 (в) в среде жидкого тетраоксида диазота от времени (t) при различных температурах: 1 — 293, 2 — 323, 3 — 373, 4 — 423 К

Рис. 2. Зависимость кажущейся энергии активации (E_A) процесса взаимодействия оксидов урана с жидким тетраоксидом диазота от величины удельной поверхности оксида ($S_{\text{уд}}$): 1 — γ - UO_3 , 2 — U_3O_8 , 3 — ε - UO_3 , 4 — UO_2 , 5 — $(UO_3)_{\text{ам}}$

что взаимодействие не сопровождается образованием каких-либо промежуточных продуктов.

Гетерогенные процессы хорошо описывались уравнением $\alpha = 1 - \exp \cdot (-kt^n)$ [46], где t — время, k и n — константы. (Величина n указывает на область протекания гетерогенных реакций.)

При обработке экспериментальных данных по методу наименьших квадратов в координатах $y = \lg(-\lg(1 - \alpha))$, $x = \lg t$ получена величина тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс n меньше 0,5 для всех модификаций оксидов урана (табл. 2) [45], что соответствует диффузии N_2O_4 к поверхности исходных триоксидов урана.

Значения констант скоростей реакций, вычисленные по уравнению $K = nk^{1/n}$ [47], для $(UO_3)_{\text{ам}}$ почти на 5–7 порядков выше, чем у ε - и γ - UO_3 (табл. 2).

Тангенсы угла наклона зависимости $\lg K = 1/T$ составили $0,57 \pm 0,13$; $3,01 \pm 0,15$ и $3,30 \pm 0,22$ для $(UO_3)_{\text{ам}}$, ε - и γ - UO_3 соответственно. Эмпирические уравнения температурных зависимостей констант скоростей реакции оксидов с жидким N_2O_4 имеют вид [45]

$$(UO_3)_{\text{ам}} : K = 10^{4,36 \pm 0,43} \cdot \exp - (10800 \pm 2500) / RT,$$

$$\varepsilon\text{-}UO_3 : K = 10^{5,20 \pm 0,46} \cdot \exp - (53300 \pm 2900) / RT,$$

$$\gamma\text{-}UO_3 : K = 10^{4,22 \pm 0,63} \cdot \exp - (63000 \pm 4200) / RT.$$

Наиболее низкое значение кажущейся энергии активации (E_A) процесса взаимодействия с жидким N_2O_4 соответствовало аморфному триоксиду урана (10,8 кДж/моль) и оказалось значительно ниже энергии разрыва связи N—N по реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ($\Delta H = 53,86$ кДж/моль [11]). Наблюдается линейная зависимость E_A образования ТНН из разных оксидов урана от величин их удельных поверхностей [45] (рис. 2). Различия в значениях констант скоростей реакций и кажущихся энергий активации взаимодействия полиморфных форм триоксидов урана с жидким N_2O_4 , вероятно, вызваны структурными особенностями оксидов. С переходом от аморфного триоксида урана к кристаллическим моди-

Таблица 2

Значения n и $\lg K$ реакций триоксидов урана с жидким N_2O_4

T, K	(UO ₃) _{ам}		ϵ -UO ₃		γ -UO ₃	
	n	$\lg K$	n	$\lg K$	n	$\lg K$
293	0,46	-0,91	0,23	-5,07	0,20	-6,90
323	0,44	-0,54	0,28	-4,35	0,16	-6,23
348	0,48	-0,35	—	—	0,24	-5,13
373	0,39	-0,11	0,38	-2,73	0,19	-4,73
398	—	—	—	—	0,32	-3,80
423	—	—	0,45	-1,92	0,12	-3,68

ификациям (β -UO₃, γ -UO₃, ϵ -UO₃) значение E_A возрастает на $\sim 41,8$ кДж/моль. Продуктом взаимодействия U₃O₈ и UO₂ в интервале 293–423 K является также ТНН. Кривые зависимости степеней превращения оксидов урана от времени указывают на ускорение процесса по мере повышения температуры (рис. 3) [45]. Оксид U₃O₈ более реакционноспособен, чем γ -UO₃. Превращение U₃O₈ в ТНН при 293, 323, 373, 423 K осуществляется за ~ 180 , 35, 5 и 1 сут, а для UO₂ – за 240, 100,

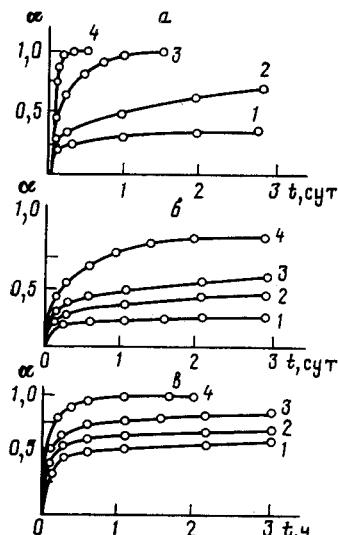


Рис. 3. Зависимость степени превращения оксидов урана U₃O₈ (a), UO₂ (b) и (UO₂)_{акт} (c) в жидком тетраоксиде диазота от времени при различных температурах: 1 – 293, 2 – 323, 3 – 373, 4 – 423

80 и 5 сут. Процесс лимитируется диффузией жидкого тетраоксида диазота к поверхности оксида урана, после 10–30 мин скорость реакции замедляется за счет образования на поверхности оксида слоя продукта реакции ($n < 0,5$) (табл. 3).

При обсуждении механизма взаимодействия оксидов урана с жидким N₂O₄ представляет интерес сравнение полученных значений кажущихся энергий активации для оксидов, имеющих примерно одинаковые поверхности, но разные степени окисления урана – ϵ -UO₃, U₃O₈, UO₂ ($S_{уд} = 2,8; 1,5; 2,7 \text{ м}^2/\text{г}$). При переходе от триоксида к U₃O₈ и UO₂ значение E_A возрастает и составляет 53,3; 56,9 и 75,7 кДж/моль. Эти данные позволяют предположить, что превращению в ТНН предшествует стадия окисления урана. Примерные энергетические затраты на окисление U₃O₈ и UO₂ до шестивалентного состояния в среде жидкого N₂O₄ составили около 4 и 20 кДж/моль соответственно. Вследствие окисления UO₂ значение E_A его взаимодействия с N₂O₄ не укладывается на линейную зависимость E_A от удельной поверхности оксида (см. рис. 2).

Вероятно, реакционная способность оксидов урана определяется не только состоянием их поверхности, но и степенью окисления урана в оксиде. Это видно и на примере аморфной UO₃ и (UO₂)_{акт}. Хотя с возрастанием удельной поверхности оксидов кажущаяся энергия активации их

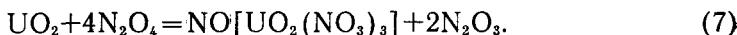
Таблица 3

Значения n и $\lg K$ процессов взаимодействия оксидов U_3O_8 и UO_2 с жидким тетраоксидом диазота и смесью Na_2O_4 с 15% N_2O_3 в интервале температур 293—423 К [45]

T, K	U_3O_8				UO_2				$(UO_2)_{\text{акт}}$	
	n	$-\lg K$	n^*	$-\lg K^*$	n	$-\lg K$	n^*	$-\lg K^*$	n	$-\lg K$
293	0,26	4,74	0,26	5,25	0,20	5,70	0,26	5,14	0,14	3,12
323	0,35	3,73	0,35	4,06	0,17	6,01	0,22	4,98	0,23	2,14
343	0,41	3,41	0,41	3,41	0,21	5,20	0,18	5,30	0,30	1,89
373	0,51	2,61	0,48	2,67	0,29	4,43	0,29	4,80	0,24	1,64
398	0,54	2,31	0,59	2,30	0,25	4,13	0,24	4,10	0,28	0,97
423	0,46	1,78	0,49	1,76	0,35	3,18	0,29	3,35	0,35	0,75

взаимодействия с N_2O_4 уменьшается, значение E_A «активной» UO_2 составило $43,4 \pm 1,88$ кДж/моль по сравнению с $10,9$ кДж/моль для $(UO_3)_{\text{ам}}$, несмотря на то что $S_{\text{уд}}$ у $(UO_2)_{\text{акт}} \sim 89,0$ м²/г [30] почти на порядок выше, чем у $(UO_3)_{\text{ам}}$. Значение E_A процесса окисления «активной» UO_2 до триоксида коррелирует с полученным для кристаллических образцов.

Превращение «активной» UO_2 в ТНН завершается примерно за 48, 36, 24 и 2 ч при 293, 323, 373 и 423 К соответственно. Процесс взаимодействия U_3O_8 и UO_2 с жидким N_2O_4 может быть представлен следующими схемами:



Поскольку тетраоксид диазота содержит, как правило, примеси N_2O_3 , исследовалось влияние добавок этого компонента на процессы взаимодействия. Из уравнений (6), (7) видно также, что N_2O_3 является продуктом реакции и может накапливаться в реакционной смеси. В опытах с различным содержанием N_2O_3 обнаружено, что в интервале 293—423 К продуктом взаимодействия всех оксидов урана является ТНН. Из данных табл. 3 следует, что введение 15% N_2O_3 не оказывает существенного влияния на кинетику процесса в интервале 323—423 К. Некоторые отличия наблюдаются при температурах ниже 323 К; при них скорость взаимодействия в смесях N_2O_4 — N_2O_3 выше, чем в N_2O_4 (см. табл. 3) [48]. Аналогичное поведение обнаруживает и металлический цинк [49]. Кажущиеся энергии активации взаимодействия UO_2 и U_3O_8 со смесями N_2O_4 — N_2O_3 составили $76,48 \pm 17,6$ и $52,8 \pm 1,63$ кДж/моль соответственно [45]. Они близки к величинам, полученным для чистого N_2O_4 .

Увеличение скоростей реакций оксидов урана с жидким N_2O_4 в присутствии примесей N_2O_3 вызвано возрастанием концентрации ионов NO^+ и NO_3^- , так как N_2O_3 обладает большей склонностью к диссоциации, чем N_2O_4 . Вследствие диссоциации N_2O_3 по схемам



в растворе увеличивается количество реакционноспособных ионных пар $[NO^+][NO_3^-]$, а также ионов NO^+ , NO_3^- . С повышением температуры степень диссоциации самой N_2O_4 значительно возрастает и нивелирует эффект диссоциации введенных добавок N_2O_3 , который наблюдался при низких температурах. Можно ожидать, что добавки N_2O_3 в количестве $> 15\%$, также будут увеличивать кинетические параметры исследуемых процессов при температурах выше 323 К, как это наблюдалось в [49].

Поскольку обсуждаемые процессы весьма трудно провести в отсутствие следовых количеств воды, в работе [31] изучено влияние добавок H_2O на кинетику и состав продуктов реакции. Обнаружено, что введение

воды значительно увеличивает степень превращения оксидов. Так, превращение аморфного UO_3 в присутствии 0,2% воды завершается за 15 мин, а с увеличением ее содержания скорость взаимодействия еще больше возрастает. Ускорение процесса наблюдается и для других модификаций UO_3 , а также для U_3O_8 . Степень превращения $\epsilon\text{-}\text{UO}_3$ при содержании воды $\sim 3\%$ составляет 65% (и 45% для безводной $\epsilon\text{-}\text{UO}_3$) и реакция полностью завершается за 20 сут.

Несколько иначе ведет себя диоксид урана [31]. При содержании воды на поверхности оксида менее 1,5% реакционная способность его практически не изменяется, в то время как при больших количествах H_2O процесс заметно ускоряется, а при содержании 15% воды он происходит практически мгновенно. Ускорение процесса в присутствии воды, вероятно, вызвано образованием азотной кислоты, которая активизирует поверхность, а также увеличивает содержание ионов NO_3^- .

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ УРАНА С ГАЗООБРАЗНОЙ ДИССОЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМОЙ $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$

Взаимодействие оксидов урана с диссоциирующей системой исследовалось в динамических и статических условиях при 293–1073 К [50–52]. В опытах в динамических условиях порошки оксидов урана помещали в трубчатую печь, нагретую до заданной температуры. Стабильность давления газового потока достигалась выдерживанием жидкого N_2O_4 при температуре кипения 294 К в термостатированной ячейке. Время контакта во всех опытах составило 5 ч. Взаимодействие оксидов урана с газообразной диссоциирующей системой при 323–873 К и давлении 0,5–10 МПа проводили в толстостенных стеклянных ампулах, в нижнюю часть которых заливали жидкий N_2O_4 (его перед опытом замораживали жидким азотом); в верхнюю часть ампулы на специальной подвеске помещали оксиды урана. Ампула запаивалась, и на нижнюю и верхнюю ее части надвигались электропечи. Электропечь в нижней части ампулы служила для обеспечения постоянного давления N_2O_4 в течение опыта, а в верхней части ампулы с помощью печи поддерживали необходимую температуру реакции. (Давление, развиваемое в ампуле, рассчитывали из зависимости насыщенного пара $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ над жидкостью от температуры, как описано в [1].) После окончания опыта ампулу извлекали из печей, быстро охлаждали жидким азотом, а затем вскрывали.

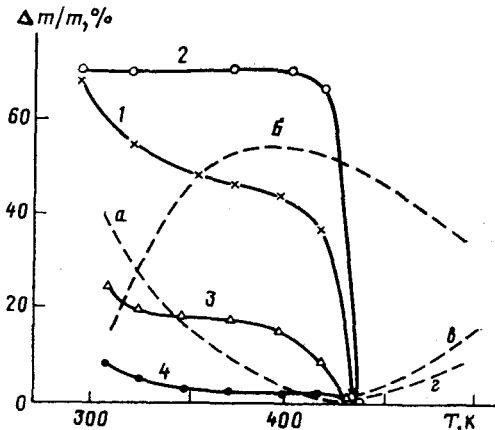
Аморфный UO_3 легко подвергается превращению в среде $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Увеличение массы на 70% в статических условиях достигается через 5 ч, в динамических – за 3 ч [51]. Данные по изменению массы $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$, результаты химического анализа, а также спектральные исследования полученного продукта указывают на то, что он представляет собой ТНН. Обработка кинетических кривых, проведенная в работе [51], дает значение n , близкое к двум, что указывает на протекание начальных стадий процесса в кинетическом режиме. По мере накопления продукта реакции на поверхности оксида процесс замедляется и переходит в диффузионную область ($n=0,5$). С повышением температуры процесс взаимодействия также замедляется. На рис. 4 показано изменение массы триоксидов урана от температуры диссоциирующей системы при времени контакта 5 ч. Для сравнения приведена кривая 2, соответствующая равновесному процессу. Из рис. 4 можно видеть, что в равновесных условиях увеличение массы достигает 20–70% в интервале температур 293–423 К, после чего значение $\Delta m/m$ резко падает до нуля. Перегибы при 423 К обнаружены и на кривых 1 и 3, положение их коррелирует с содержанием в газовой фазе NO_2 и N_2O_4 . Степень превращения $\gamma\text{-}\text{UO}_3$ лишь при температурах, близких к комнатной, за 5 час имеет ощущимые величины, тогда как при более высоких температурах α не превышала 1%.

Каждая энергия активации (E_A) процесса образования ТНН из $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ в интервале температур 293–423 К при атмосферном давлении,

рассчитанная по нескольким независимым уравнениям [53], составила $-8,11 \pm 0,83$ и $-7,90 \pm 0,83$ кДж/моль [51]. Отрицательные значения E_A получены также для взаимодействия перекисей натрия и калия с диссоциирующей системой [54, 55].

Подобно обнаруженному для жидкого N_2O_4 , скорость взаимодействия газообразного N_2O_4 с $(UO_3)_{\text{ам}}$ зависит от способа приготовления аморфного триоксида урана. Образцы $(UO_3)_{\text{ам}}$, с удельными поверхностями ~ 25 ; 10 и $5 \text{ m}^2/\text{г}$, полученные прокаливанием $UO_4 \cdot 2H_2O$ при 623; 673 и 723 К, превращаются в ТНН за 0,5; 6 и 24 ч соответственно [52].

Рис. 4. Кривые изменения массы $(UO_3)_{\text{ам}}$ (1, 2), $\varepsilon\text{-}UO_3$ (3) и $\gamma\text{-}UO_3$ (4) в среде газообразного тетраоксида диазота в зависимости от температуры при $p=0,1 \text{ МПа}$; кроме 1, 3, 4 — время контакта 5 ч; 2 — выдерживание до постоянной массы; пунктиром показано изменение состава газовой фазы от температуры: а — N_2O_4 , б — NO_2 , в — NO , г — O_2



Реакционная способность других модификаций триоксида урана по отношению к системе $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ изменяется в ряду $\gamma\text{-}UO_3 < \varepsilon\text{-}UO_3 < (UO_3)_{\text{ам}}$ и коррелирует с величинами их удельных поверхностей [52] ($S_{\text{уд}} = 0,9; 2,8; 9,7 \text{ m}^2/\text{г}$).

Изменение массы триоксидов урана (рис. 4) в диссоциирующей системе при длительном контакте в интервале 423–723 К отсутствует, не изменяются и рентгенограммы оксидов. Этим поведение триоксидов урана при контакте с диссоциирующей системой отличается от оксидов щелочных, щелочноземельных металлов [56–61] и ряда переходных и редкоземельных оксидов [62, 63], которые при температурах выше 423 К образуют нитриты, устойчивые в диапазоне 473–673 К.

Начиная с температур 773–823 К, триоксиды урана в среде $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ теряют до 0,5% массы и кристаллизуются в виде новой фазы, которая идентифицируется как UO_2 [29, 64], а в интервале 873–1073 К наблюдается дальнейшая убыль массы (на 1,8%) и образуется U_3O_8 . В отличие от $(UO_3)_{\text{ам}}$, превращение $\varepsilon\text{-}UO_3$ и $\gamma\text{-}UO_3$ в U_3O_8 происходит, минуя стадию образования UO_2 [52].

Вероятно, характер взаимодействия оксидов урана с диссоциирующей системой в интервале 423–723 К определяется свойствами промежуточных продуктов разложения ТНН и, прежде всего, безводного уранилнитрата [16–18, 37, 65–69].

Данные колебательной спектроскопии указывают на сложное строение безводного $UO_2(NO_3)_2$. Частоты колебаний $\nu_3(UO_2^{2+})$ представлены в нем интенсивной полосой с тремя максимумами при 990, 980 и 965 см^{-1} , полносимметричное колебание $\nu_1(UO_2^{2+})$ проявляется в спектре КР в виде дублетных полос при 903 и 895 см^{-1} , одна из компонент которой (895 см^{-1}) активна в ИК-спектре. Наибольшей сложностью отличается поглощение нитратных групп в соединении. Одновременно с наличием дублетных полос, соответствующих точечной группе симметрии C_{2v} (1635, 1616; 1235, 1220 см^{-1}), в спектре присутствуют колебания, характерные для иона NO_3^- (1381, 1414 см^{-1} , табл. 4). В работе [37] высказано предположение, что в структуре безводного уранилнитрата, вероятно, присутствуют, по крайней мере, два типа неравноценных нитратных групп, при этом полосы при 1414, 1381, 1235, 1220, 1635, 1616 см^{-1} принадлежат колебаниям исследуемого соединения, а не являются ре-

Таблица 4
Колебательные частоты безводного уранилнитрата [37]

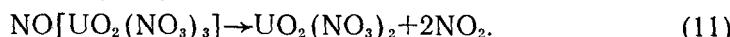
ИК	КР	Отнесение	ИК	КР	Отнесение
1635	—		895	903	
1616	1609	ν_{as} (N=O)	—	895	ν_1 (UO_2^{2+})
1450	—		798	—	
1440	—		780	—	
1414	—		756	764	δ (NO_3^-)
1381	—		722	724	
1345	—	ν_s (N=O)	689	—	
1235	1255		265	255	ν_2 (UO_2^{2+})
1220	—		255	215	
1062	1062	ν (N=O)	235	210	
—	1010		187	199	ν ($\text{U}-\text{NO}_3$)
990	—		—	179	δ ($\text{U}-\text{O}-\text{U}$)
980	—	ν_3 (UO_2^{2+})	—	168	
965	—				

зультатом взаимодействия вещества с материалом наполнителя и примесями гидратов, как это предполагалось в [70].

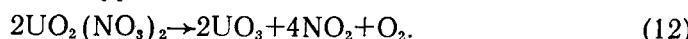
Для нитратных комплексов уранила типа $\text{M}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}$, согласно структурным данным [71], наиболее характерны островные упаковки с бидентатным способом присоединения нитратных групп, координационное число иона UO_2^{2+} в таких соединениях равно шести. В работах [65, 66] строение безводного уранилнитрата представлено в виде тетрагональной бипирамиды с равноценными группировками NO_3^- и координационным числом UO_2^{2+} , равным четырем. Выше показано, что такое строение безводного уранилнитрата не соответствует наблюдаемому ИК-поглощению UO_2^{2+} и нитратных групп, а также данным структурного анализа. В исследуемом соединении помимо бидентатного, вероятно, реализуется также и мостиковый тип связывания нитратных групп, достаточно хорошо известный для нитратов других металлов [72].

Хотя получение безводного $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ осуществляется при нагревании ТНН, вместе с тем данные различных авторов относительно температурных интервалов и механизмов разложения этих веществ различаются [16–18, 67]. В частности, в [18] утверждается, что образование $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ осуществляется только в узком интервале температур 436–438 К и его разложение до UO_3 происходит в одну стадию, в то время как в [16] считается, что получению UO_3 предшествует ряд промежуточных стадий с образованием полимерных оксонитратов $\text{U}_2\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{NO}_3)_2$, $\text{U}_4\text{O}_{11}(\text{NO}_3)_2$.

Термическая устойчивость ТНН в работе [37] исследовалась в различных атмосферах: на воздухе, в токе инертного газа, в вакууме и в среде $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$. На кривой дифференциально-термического (ДТА) комплексов имеется три эндотермических эффекта при 443, 543 и 833 К. Первый из них соответствует удалению двуокиси азота и образованию безводного $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.



Уранилнитрат устойчив в относительно узком интервале температур 443–473 К, выше которых он начинает разлагаться до UO_3 . Специальными опытами по обработке ацетоном продуктов нагревания, полученных при 523 К, 543 и 573 К [73] (для отделения растворимых нитратов уранила от UO_3) обнаружено, что в промывных растворах соотношение $\text{U} : \text{NO}_3^-$ составило 1 : 2, тогда как твердый остаток представлял собой UO_3 . Таким образом, разложение ТНН осуществляется в одну стадию с образованием триоксида урана.



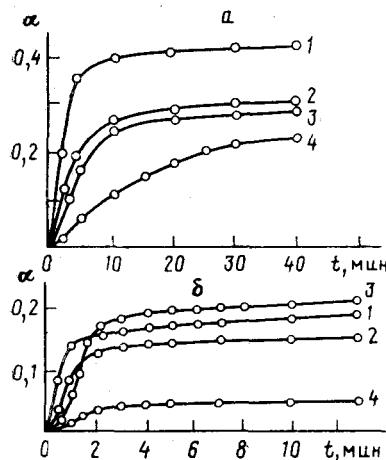


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость степени превращения U_3O_8 (а) и UO_2 (б) в среде газообразного тетраоксида диазота при различных температурах: 1 — 293, 2 — 323, 3 — 373, 4 — 423 К

Рис. 6. Кривые изменения массы $(\text{UO}_2)_{\text{акт}}$ (1), U_3O_8 (2) и UO_2 (3) в зависимости от температуры при $p=0,1$ МПа в течение 5 ч; пунктиром показано изменение состава газовой фазы от температуры: а — N_2O_4 , б — NO_2 , в — NO , г — O_2

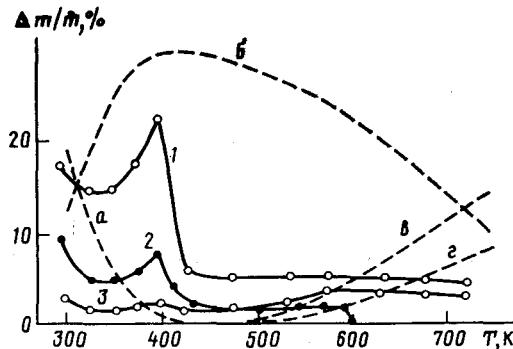


Рис. 6

В интервале 823–873 К триоксид UO_3 теряет 1,9% массы и превращается в U_3O_8 .

В работе [73] показано, что разложение $\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ до уранилнитрата в диапазоне температур 403–453 К протекает в кинетической области и осуществляется с поверхности вглубь частиц ТНН. Величина энергии активации процесса равна $\sim 104,5$ кДж/моль. В отличие от ТНН безводный уранилнитрат разлагается в диффузионно-кинетической области с энергией активации $\sim 133,9$ кДж/моль. Значение E_A разложения безводного уранилнитрата, приведенное в [73], выше величины E_A , полученной в [67] и равной 98,3 кДж/моль.

В среде газообразного диссоциирующего тетраоксида диазота при давлении 0,1 МПа термическое разложение $\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ начинается при 453–463 К. С повышением давления диссоциирующей системы устойчивость ТНН возрастает и границы его стабильности при давлениях 0,5; 2 и 10 МПа смещаются до температур 503, 523 и 573 К. Обнаружено также, что ТНН в диссоциирующей системе разлагается до UO_3 , минуя стадию образования безводного уранилнитрата. Наличие последнего не зафиксировано по спектрам КР и на рентгенограммах продукта, выдержанного в диссоциирующей системе при температуре больше 573 К и давлении 2–10 МПа [50–52].

При разложении ТНН и безводного уранилнитрата не обнаружено образования промежуточных оксонитратов, равно как и нитратов уранила. Их получение с помощью указанных гетерогенных процессов не реализуется, и они могут быть синтезированы только реакциями замещения лигандов [74].

При действии на U_3O_8 и UO_2 газообразного тетраоксида диазота при комнатной температуре в динамических условиях изменение массы за 5 ч составляет $\sim 15\%$, в статических условиях только за 1 сут. привес достигает 10%. Затем процесс замедляется и в статических условиях завершается примерно через полгода. Еще медленнее осуществляется взаимодействие с UO_2 . В динамических условиях увеличение массы за 1 сут. составляет всего 3%. Превращение заканчивается за 8–10 мес. Изменение массы U_3O_8 и UO_2 составляет 73 и 80% соответственно, что отвечает образованию ТНН. Кинетика процессов взаимодействия зависит от величины удельных поверхностей исходных образцов: U_3O_8 с $S_{\text{уд}} = 13,6 \text{ м}^2/\text{г}$ превращается в $\text{NO}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ при 293 К за 10 и 15 сут в

динамических и статических условиях, а $(\text{UO}_2)_{\text{акт}}$ — за 2 и 3 сут соответственно ($S_{\text{уд}} \sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$).

На кинетических кривых взаимодействия U_3O_8 и UO_2 с газообразной диссоциирующей системой $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ имеются два участка: первоначального резкого увеличения степени превращения и последующего замедления процесса (рис. 5). Значение n начальных участков для U_3O_8 составляет 1,6–2,0, что соответствует протеканию процесса в кинетической области. Каждая энергия активации образования ТНН из U_3O_8 равна $-10,59 \pm 1,84 \text{ кДж/моль}$ и близка к таковой для UO_3 . По мере накопления ТНН на поверхности оксида реакция протекает в диффузионной области ($n=0,1–0,5$).

В отличие от триоксидов урана изменение степени превращения U_3O_8 и UO_2 от температуры имеет сложный характер. При анализе графика зависимости $\Delta m/m$ от T в интервале 293–423 К обращает на себя внимание наличие очень интенсивного максимума в случае $(\text{UO}_2)_{\text{акт}}$ и менее интенсивного — для U_3O_8 при 393–403 К (рис. 6) [50, 51]. Повышение реакционной способности оксидов урана в степенях окисления меньше шести при 392 К определяется образованием в процессе взаимодействия $\epsilon\text{-UO}_3$. Его появление установлено рентгенографически. После выдерживания оксидов урана в среде тетраоксида диазота при указанной температуре их обрабатывали ацетоном для удаления нитратов уранида. Оказалось, что на рентгенограммах образцов, помимо пиков, характерных для исходных оксидов, присутствуют дифракционные максимумы $\epsilon\text{-UO}_3$. Присутствие в качестве промежуточной фазы $\epsilon\text{-UO}_3$ в продуктах взаимодействия U_3O_8 и UO_2 с диссоциирующей системой показывает, что их превращение осуществляется в две стадии: окисления U_3O_8 и UO_2 до $\epsilon\text{-UO}_3$ и последующего образования ТНН. С повышением температуры скорость первого процесса возрастает, а второго — уменьшается. Образование промежуточного, более реакционноспособного, чем UO_2 и U_3O_8 , оксида $\epsilon\text{-UO}_3$ вызывает ускорение процесса получения ТНН и появление максимума на кривых зависимости α от температуры. При температурах выше 423 К и давлении 0,1 МПа образование ТНН прекращается вследствие его термического разложения, и на кривых (рис. 6) наблюдается резкое падение массы.

В интервале 453–523 К основным продуктом реакции U_3O_8 с диссоциирующей системой является $\epsilon\text{-UO}_3$. Кинетические кривые превращения U_3O_8 в $\epsilon\text{-UO}_3$, полученные в работе [51], показывают, что с ростом температуры процесс ускоряется. Они хорошо описываются уравнением реакции первого порядка: $\alpha=1-\exp(-kt)$; значение E_A составляет $79,5 \pm 0,88 \text{ кДж/моль}$. При температурах выше 623 К изменений массы U_3O_8 не наблюдается, хотя $\epsilon\text{-UO}_3$, согласно [27, 75], устойчив вплоть до 723 К. Это, вероятно, определяется фазовым переходом орторомбической U_3O_8 в гексагональную структуру U_3O_8 [76], близкую по свойствам гексагональному $\epsilon\text{-UO}_3$ [77].

В случае UO_2 в интервале 453–523 К наблюдается увеличение массы примерно на 1%, рентгенограммы образцов при этом остаются неизменными [50]. Это свидетельствует о внедрении кислорода в пустоты флюоритной структуры диоксида урана с образованием нестехиометрических соединений UO_{2+x} , где $x=0,20–0,34$ [78]. При температурах 623 К и выше основной фазой является U_3O_8 .

При повышении давления в системе скорость образования ТНН заметно возрастает. Так, $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ при 0,5 МПа в интервале 323–473 К полностью превращается в ТНН за 5 ч, а при 473 К и давлении 10 МПа — за 1 ч. Одновременно температурный диапазон устойчивости ТНН смещается в область более высоких температур [52]. При давлении 0,5 МПа ТНН остается устойчивым до 503 К, а при 10 МПа — до 573 К. Кривые изменения массы U_3O_8 и UO_2 от давления диссоциирующей системы обнаруживают максимум, подобно тому, как это наблюдалось при атмосферном давлении [50, 51]. Однако положение максимума, отвечающего образованию $\epsilon\text{-UO}_3$, сдвинуто в область более высоких температур. Реакционная способность оксидов урана по отношению к диссоциирую-

щей системе сохраняет ту же последовательность, что и при атмосферном давлении: $(\text{UO}_3)_{\text{ам}} > \epsilon\text{-UO}_3 > \gamma\text{-UO}_3 > \text{U}_3\text{O}_8 > \text{UO}_2$ [52]. Следовательно, с повышением давления диссоциирующей системы механизмы процессов взаимодействия с оксидами урана не изменяются, лишь существенно возрастает скорость превращения и термическая устойчивость ТНН. Выше 573 К образование ТНН из триоксидов урана не происходит даже при давлении 10 МПа.

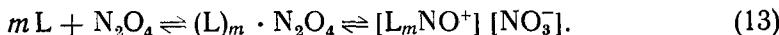
В отличие от процессов при атмосферном давлении, при $p > 0,5$ МПа в диапазоне 573—723 К оксиды $(\text{UO}_3)_{\text{ам}}$ и $\epsilon\text{-UO}_3$ претерпевают фазовый переход с образованием наиболее стабильной модификации $\gamma\text{-UO}_3$, которая при температуре выше 773 К теряет кислород с образованием оксида $\text{UO}_{2,9}$, а затем U_3O_8 .

Получение $\gamma\text{-UO}_3$ происходит в тех же условиях, что и U_3O_8 . В процессе окисления U_3O_8 при 623—723 К и давлении 0,5 МПа образуется фаза состава $\text{UO}_{2,9}$. В интервале 723—873 К при давлениях 0,2—10 МПа триоксиды урана и UO_2 превращаются в U_3O_8 . Однако при давлениях выше 2 МПа в области 573—673 К в продуктах реакции обнаружена фаза $\gamma\text{-UO}_3$, которая отсутствовала при тех же температурах и атмосферном давлении.

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ УРАНА СО СМЕСЯМИ N_2O_4 — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Выше мы отмечали, что жидкий N_2O_4 не взаимодействует с большинством металлов. Для проведения превращений используются смеси жидкого N_2O_4 с органическими растворителями. Химическое поведение тетраоксида диазота связано с особенностями его электронной структуры. В N_2O_4 каждый из атомов имеет p -орбитали, перпендикулярные плоскости молекулы и образующие систему из шести π -молекулярных орбиталей, на которых могут размещаться 12 электронов. На своих молекулярных орбиталях N_2O_4 имеет всего 8 электронов, вследствие чего он проявляет свойства акцептора, способного принимать две пары электронов. Тетраоксид N_2O_4 не обнаруживает тенденций к реакции с металлами, но, напротив, легко образует молекулярные комплексы с электронодонорными растворителями [79]. В работе [80] обнаружено, что по мере увеличения донорных свойств растворителя наблюдается понижение максимума поглощения $\lambda_{\text{max}}(\text{N}_2\text{O}_4)$ в интервале 330—340 нм и возрастает коэффициент экстинкции полученного комплекса. Согласно данным [81], в среде слабых органических оснований при высоких концентрациях N_2O_4 , в основном, находится в виде недиссоциированных молекул; лишь при малых концентрациях N_2O_4 осуществляется гомолитическая диссоциация $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ и содержание NO_2 становится сравнимым с N_2O_4 . Термодинамические параметры реакций гомолитической диссоциации N_2O_4 в CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 , SiCl_4 , n -гексане мало зависят от природы растворителя [81]. Напротив, в среде сильных органических оснований осуществляется гетеролитическая диссоциация $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO}_3^-$ [79].

Введение органического растворителя увеличивает диэлектрическую проницаемость N_2O_4 , способствуя образованию ионных пар. Процессы можно представить следующей схемой:



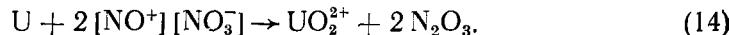
Поскольку молекула N_2O_4 может принять на свои орбитали две электронные пары, значение m , как правило, равно двум.

В смешанных растворителях образуются аддукты нитратов соответствующего металла с N_2O_4 или с растворителем: $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{L}$. Первые из указанных комплексов, подобно тринитратоуранилату нитрозония, в твердой фазе чаще всего представляют собой нитрозониевые соединения.

При взаимодействии металлического урана и его оксидов со смесями N_2O_4 в органических растворителях для получения конечных продуктов растворитель упаривали. В результате из смесей N_2O_4 с нитромета-

ном и нитробензолом образуется ТНН, тогда как с такими растворителями как CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ получены аддукты нитрата уранила с двумя молекулами органического основания $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}$ [14, 16, 82].

Отметим, что в результате реакции не обнаружено образования соединений урана (IV), в продуктах реакции обнаружены только комплексы уранила. Таким образом, подобно тому, как это наблюдалось для газообразного и жидкого N_2O_4 в его смесях с органическими растворителями первой стадии взаимодействия является окисление урана до шестивалентного состояния.



Поскольку лишь в случае нитрометана и нитробензола образуется ТНН, его получение не может быть объяснено высокой диэлектрической проницаемостью растворителя, ответственной, по мнению Эдисона и сотр. [82–84], за гетеролитическую диссоциацию N_2O_4 . Действительно, с ацетонитрилом, диметилформамидом, диметилсульфоксидом, имеющими более высокие значения $\epsilon = 38,0; 36,1; 44,5$ в сравнении с нитрометаном и нитробензолом (35,9 и 34,8 соответственно), получаются продукты присоединения к нитрату уранила двух молей растворителя.

Образование последних соединений хорошо согласуется с возрастанием донорной способности растворителя. При переходе от нитрометана и нитробензола к более сильным основаниям — ацетону, диэтиловому эфиру, диметилформамиду и диметилсульфоксиду их донорные числа соответственно повышаются: 2,7; 4,4; 17,0; 19,2; 26,6 и 29,8 [85]. Таким образом, в растворах N_2O_4 , вероятно, существуют комплексы состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ с растворителями, обладающими низкой донорной способностью. Их состав лучше отражает формула $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, чем $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$, вследствие того, что в жидком N_2O_4 степень диссоциации $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ в 140–500 раз меньше, чем в газовой фазе за счет «клеточного» эффекта жидкости [86]. В растворе, по-видимому, устойчивость комплекса достигается посредством стабильного изомера $\text{O}_2\text{N}—\text{NO}_2$ [87], который ведет себя как бидентатный нейтральный лиганд. С переходом комплекса в твердую фазу стабильность этого изомера нарушается и он превращается в изомер $\text{ON}—\text{NO}_3$ с образованием нитрозониевого соединения. В работах [88–91] равновесие гетеролитической диссоциации жидкого N_2O_4 смешали добавлением нитратных солей алкиламмония или хлористого нитрозила.

По донорным свойствам N_2O_4 , вероятно, близок к нитробензолу, и более сильные основания способны конкурировать с N_2O_4 , вытесняя его из внутренней координационной сферы UO_2^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеренко В. Б., Бубнов В. Н., Котелевский Ю. Г. и др. Физико-химические и теплофизические свойства химически реагирующей системы $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$. Под ред. В. Б. Нестеренко. Минск: Наука и техника, 1976. 344 с.
2. Гольцев В. П., Каменев А. Я., Рытвинский А. И., Федюшин Е. С. Конструкционные материалы АЭС на диссоциирующем теплоносителе/Под ред. В. Б. Нестеренко. Минск: Наука и техника, 1976. 134 с.
3. Малько М. В., Нестеренко В. Б. Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе — четырехокиси азота. Минск: Наука и техника, 1974. 208 с.
4. Addison C. C. //Chem. Rev. 1980. V. 80. P. 21.
5. Addison C. C., Allen J., Bolton H. C., Lewis J. //J. Chem. Soc. 1951. P. 1289.
6. Addison C. C., Bolton H. C., Lewis J. //Ibid. P. 1294.
7. Smith D. W., Hedberg K. //J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 1282.
8. Groth P. //Nature. 1964. V. 198. P. 1081.
9. McClelland, Ciendersen G., Hedberg K. //J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 4541.
10. Harcourt R. D. //Austral. J. Chem. 1978. V. 31. P. 1635.
11. Addison C. C., Lewis J. //J. Chem. Soc. 1951. P. 2733.
12. Addison C. C., Lewis J., Thompson R. //Ibid. P. 2829.
13. Радиационно-термическая стойкость четырехокиси азота/Под ред. В. Б. Нестеренко. Минск: Наука, 1985. 181 с.
14. Addison C. C., Hodge N. //J. Chem. Soc. 1961. P. 2490.

15. Addison C. C., Hodge N.//*Ibid.* P. 2982.
16. Addison C. C., Champ H. A. J., Hodge N., Norbury A. N.//*Ibid.* P. 2354.
17. Gibson G., Katz J. J.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 5436.
18. Jezowska-Trzebiatowska B., Kedzia B.//*Bull. Acad. polon. Sci. Ser. chim.* 1962. V. 10. P. 213.
19. Макаров Е. С.//*Докл. АН СССР.* 1961. Т. 139. С. 612.
20. Власов В. Г., Жуковский В. М., Ткаченко Е. В., Бекетов А. Р. Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
21. Видавский Л. М., Лавут Э. Г., Ковба Л. М., Ипполитова Е. А.//*Докл. АН СССР.* 1964. Т. 154. С. 1371.
22. Cordfunke E. H. P.//*Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 23. P. 297.
23. Кузнецов Л. М., Цвигунов А. Н.//*Радиохимия.* 1976. Т. 18. С. 414.
24. Ковба Л. М., Видавский Л. М., Лавут Э. Г.//*Журн. структ. химии.* 1963. Т. 4. С. 627.
25. Wait E.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1955. V. 1. P. 309.
26. Власов В. Г., Чазов И. В., Евсеев В. П.//*Журн. прикл. химии.* 1968. Т. 41. С. 1900.
27. Hoekstra H. R., Siegel C. J.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 18. P. 154.
28. Momin A. C., Despande V. V., Korkhanna D. M.//*J. Nucl. Mater.* 1973. V. 49. P. 98.
29. Hoekstra H. R., Siegel S., Ganaguer F. X.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 3237.
30. Жиров А. И., Дунаева К. М., Ипполитова Е. А.//*Радиохимия.* 1975. Т. 17. С. 115.
31. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Долгов В. М., Умрейко Д. С.//*Там же.* 1983. Т. 25. С. 48.
32. Вдовенко В. М., Суглобов Д. Н., Романов Г. А.//*Докл. АН СССР.* 1961. Т. 146. С. 1078.
33. Six P., Chauvet G., Taravel B., Lorenzelli V.//*Physica.* 1978. V. 95. ВС. Р. 244.
34. Хаджи-Оглы М. Р., Ягодовская Т., Некрасов Л. Й.//*Журн. физ. химии.* 1982. Т. 58. С. 2356.
35. Lever A. B. P., Mantovani E., Ramasvany B. S.//*Canad. J. Chem.* 1971. V. 49. Р. 1957.
36. Легин Е. К., Малихина Г. А., Шпунт Л. Б., Щербакова Л. М.//*Радиохимия.* 1980. Т. 22. С. 300.
37. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Умрейко Д. С.//*Журн. неорган. химии.* 1981. Т. 26. С. 173.
38. Ohwada Ken//*J. Coord. Chem.* 1976. V. 6. P. 75.
39. Володько Л. В., Комяк А. Й., Умрейко Д. С.//*Ураниловые соединения.* Минск: БГУ им. В. И. Ленина, 1981. Т. 1. С. 76.
40. Katzin L. I.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 24. P. 245.
41. Field B. O., Hardy C. J.//*Quart. Rev.* 1964. V. 18. P. 361.
42. Сережкина Л. Б., Лобачева М. П., Сережкин В. Н. и др.//*Журн. неорган. химии.* 1972. Т. 17. С. 3191.
43. Сережкина Л. Б., Тамм Н. С., Григорьев А. И.//*Там же.* 1975. Т. 20. С. 1826.
44. Волынец В. Ф., Волынец М. П. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. 307 с.
45. Клавсуть Г. Н., Кобец Л. В.//*Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. С. 1542.
46. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 347 с.
47. Сакович Г. В.//*Уч. зап. Томского ун-та.* 1955. Т. 26. С. 103.
48. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Долгов В. М.//*Радиохимия.* 1983. Т. 25. С. 661.
49. Addison C. C., Lewis J., Thompson J.//*J. Chem. Soc.* 1951. Р. 2838.
50. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Долгов В. М., Умрейко Д. С.//*Радиохимия.* 1985. Т. 27. С. 708.
51. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н.//*Там же.* 1986. Т. 28. С. 718.
52. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Долгов В. М.//*Журн. неорган. химии.* 1987. Т. 32. С. 289.
53. Гетерогенные химические реакции/Под ред. М. М. Павлюченко, Е. А. Продана. Минск: Наука и техника, 1965. 204 с.
54. Фирсова Т. П., Сакк Ж. Г.//*Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. С. 2068.
55. Фирсова Т. П., Сакк Ж. Г.//*Там же.* 1979. Т. 24. С. 2267.
56. Addison C. C., Lewis J.//*J. Chem. Soc.* 1953. Р. 1874.
57. Долгов В. М., Башарин А. В., Голиков Ю. Н.//*Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук.* 1978. С. 10.
58. Долгов В. М., Башарин А. В., Голиков Ю. Н.//*Там же.* 1978. С. 23.
59. Долгов В. М., Башарин А. В., Голиков Ю. Н.//*Радиохимия.* 1980. Т. 22. С. 276.
60. Долгов В. М., Башарина Л. П.//*Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.* 1980. С. 8.
61. Долгов В. М., Башарин А. В., Голиков Ю. Н.//*Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук.* 1980. С. 20.
62. Vratny F.//*Nature.* 1961. V. 189. P. 479.
63. Vratny F.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. V. 21. P. 77.
64. Стрекаловский В. Н., Бекетов А. Р., Власов В. Г.//*Журн. неорган. химии.* 1964. Т. 9. С. 2496.
65. Kedzia B., Jezowska-Trzebiatowska B.//*Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Chim.* 1964. V. 12. P. 243.
66. Jezowska-Trzebiatowska B., Kedzia B.//*Ibid.* 1964. P. 251.
67. Ondrejcin R. S., Garrett T. P., Jr.//*J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 470.
68. Кобец Л. В., Клавсуть Г. Н., Долгов В. М.//*Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Радиохимия. Баку, 1981.* С. 223.
69. Kedzia B., Jezowska-Trzebiatowska B.//*Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Chim.* 1966. V. 14. P. 631.
70. Вдовенко В. М., Суглобов Д. Н., Красильников В. А.//*Радиохимия.* 1963. Т. 5. С. 311.

71. Михайлов Ю. Н.//Проблемы координационной химии платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука, 1975. С. 127.
72. Addison C. C., Sutton D.//Progr. Inorg. Chem. 1967. Р. 195.
73. Клавсуть Г. Н.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 2051.
74. Щелоков Р. Н., Орлова И. М., Поднебеснова Г. В.//Там же. С. 1886.
75. Кожина И. И., Быков Б. А., Малинин Г. В.//Радиохимия. 1974. Т. 16. С. 126.
76. Ackerman R. J., Chang A. T.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. Р. 75.
77. Ковба Л. М., Видавский Л. М., Лавут Э. Г.//Журн. структ. химии. 1963. Т. 4. С. 627.
78. Кац Дж., Рабинович Е.//Химия урана. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. Т. 1. 492 с.
79. Лущик Л. Г., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н.//Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. Тез. докл. III Всесоюз. совещ. Иваново, 1984. Т. 2. С. 377.
80. Addison C. C., Sheldon J. C.//J. Chem. Soc. 1958. Р. 3142.
81. Соловьев Н. Н., Панов В. П., Терещенко Л. З., Бельченко А. Г.//Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 2324.
82. Addison C. C., Sheldon J. C., Hodge N.//J. Chem. Soc. 1956. Р. 3900.
83. Addison C. C., Hodge N., Lewis J.//Ibid. Р. 2631.
84. Addison C. C., Amos D. W., Sutton D. J.//Ibid. Р. 2285.
85. Гутман В.//Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
86. Dobis O.//Radicaux Libr. org. II Int. Symp., Aixenprovence. Paris, 1978. Р. 61.
87. Challis B. C., Kyrtopoulos S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1978. Р. 1296.
88. Addison C. C., Hodge N.//Nature. 1953. V. 171. Р. 569.
89. Addison C. C., Lewis J.//J. Chem. Soc. 1951. Р. 2843.
90. Addison C. C., Conduit C. P., Thompson R.//Ibid. Р. 1303.
91. Addison C. C., Conduit C. P., Thompson R.//Ibid. Р. 1298.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко, Минск