

Основные закономерности экстракции урана фосфиноксидами

Б. Н. ЛАСКОРИН, Д. И. СКОРОВАРОВ, Л. А. ФЕДОРОВА,
Б. В. ШАТАЛОВ

УДК 542'61:541'69

Из большого числа нейтральных фосфор-органических соединений фосфиноксиды являются наиболее эффективными экстрагентами урана. Высокие коэффициенты распределения, крутая изотерма экстракции и высокая селективность фосфиноксидов позволяют решать сложные задачи технологии урана. С помощью фосфиноксидов может производиться глубокое извлечение урана (до 10^{-5} мг/л) из сложных по солевому составу растворов, а также тонкая очистка нитрата уранила от примесей. Широкий круг вопросов, решаемых с применением фосфиноксидов, выдвигает на первый план задачу правильного подбора структуры фосфиноксида. Поэтому исследование экстракционных свойств фосфиноксидов различной структуры представляет теоретический и практический интерес.

Комплексообразующая способность фосфиноксидов была известна еще в начале XX века. В работах [1, 2] сообщалось об образовании кристаллических комплексных соединений с галогенидами металлов ($ZnCl_2$, ZnI_2 , CdI_2 , $HgCl_2$, $CoCl_2$ и пр.) и комплексными кислотами [$H_4Fe(CN)_6$, $H_3Co(CN)_6$, $HAuCl_4$]. В 1935—1945 гг. проведены исследования по синтезу и изучению физических и физиологических свойств фосфиноксидов [3, 4]. Начиная с 1953 г. фосфиноксиды привлекли внимание химиков-технологов, и с этого времени число публикаций по экстракции урана, тория, плутония и других элементов непрерывно растет, что свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к вопросам использования и применения фосфиноксидов [5—10]. В последнее время изучаются также свойства дифосфиноксидов [11, 12].

Наиболее известный способ получения фосфиноксидов — метод алкилирования хлороксида фосфора реактивом Гриньяра. Этот метод вполне приемлем при лабораторном получении

фосфиноксидов, хотя использование серного эфира препятствует его широкому распространению. Более удобным является метод алкилирования двуокисного фосфора галоидными алкилами, предложенный в работе [13]. Метод позволяет получать различные фосфиноксиды с выходом 86—95%. Способы получения ди- и полифосфиноксидов значительно сложнее и, как правило, дают сравнительно низкие выходы продуктов. Поэтому для этих соединений необходима разработка более эффективных методов синтеза.

Нами изучалось влияние изменения структуры радикалов в моно-, ди- и полифосфиноксидах. Образцы соединений были предоставлены ИОХ АН УССР и МХТИ им. Д. И. Менделеева. Все образцы перед работой очищали хроматографически на окиси алюминия и перекристаллизовывали из подходящего растворителя. Содержание фосфиновых кислот в образцах не превышало 0,05%. При исследовании использовали 0,4; 0,05; 0,025 и 0,0125 М растворы соответственно для моно-, ди-, тетра- и октафосфиноксидов. Концентрация урана в водной фазе составляла 0,0084 М.

В качестве растворителей применяли хлорформ для триарил- и диарилалкилфосфиноксидов, бензол для арилдиалкилфосфиноксидов, *n*-октан для триалкилфосфиноксидов и дихлорбензол для ди- и полифосфиноксидов. При сопоставлении экстракционных свойств фосфиноксидов определяли зависимость коэффициента распределения урана от концентрации кислоты в водной фазе и сравнивали максимальные величины коэффициентов распределения.

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что существует общая закономерность усиления экстракционных свойств при переходе от триарил- к триалкил- и трициклоалкилфосфиноксидам.

Коэффициенты распределения урана для фосфиноксидов Таблица 1

Соединение	Концентрация HNO_3 в максимуме экстракции, М	K_D	Концентрация HCl в максимуме экстракции, М	K_D
Трифенилфосфиноксид	6	1,2	9	600
Трибензилфосфиноксид	5	3,5	8	700
Трифенилэтилфосфиноксид	3	200	8	750
Тристирилфосфиноксид	5	5,2	9	800
Дифенилоктилфосфиноксид	3	80	7,5	900
Дистирилоктилфосфиноксид	3	140	7,5	900
Фенилдиоктилфосфиноксид	1,5	240	7	900
Стирилдиоктилфосфиноксид	1,5	250	6,0	900
Трибутилфосфиноксид	0,7	290	6,0	760
Тригексилфосфиноксид	0,7	320	6,0	840
Триоктилфосфиноксид	0,7	590	5,0	930
Тридецилфосфиноксид	0,7	610	5,0	950
Тридодецилфосфиноксид	0,7	400	5,0	950
Трицетилфосфиноксид	0,7	160	6,0	900
Триоктенфосфиноксид	1,0	500	4,5	—
Трициклогексилметилфосфиноксид	1,0	500	3,5	1000
Трициклогексилфосфиноксид	0,7	4500	3,5	1000

Удаление электроотрицательного заместителя от атома фосфора приводит к усилению экстракционных свойств фосфиноксидов. Однако степень усиления зависит от типа вводимой группы. Согласно правилу затухания индукционного эффекта, введение CH_2 -группы уменьшает влияние индукционного эффекта фенила примерно в три раза. Так, трибензилфосфиноксид имеет соответственно K_D в три раза больший, чем трифенилфосфиноксид. Естественно, что введение группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ еще больше ослабляет сильное влияние индукционного эффекта фенила. Наоборот, с введением CH_2 -группы в алициклические радикалы наблюдается снижение коэффициента экстракции (трициклогексил \gg трициклогексилметил).

Двойная связь в α -положении в радикалах фосфиноксидов существенно влияет на их экстракционные свойства, снижая коэффициент распределения. В ряду триалкилфосфиноксидов наибольшими коэффициентами распределения обладают фосфиноксиды с длиной углеводородного радикала C_8-C_9 . Введение в алкильные ради-

калы электроотрицательных заместителей, таких, как хлор, иод, бром и NO_2 , вызывает почти полное подавление экстракции урана. Например, триоктилфосфиноксид имеет коэффициент распределения урана 590, три- β -хлороктилфосфиноксид 0,17, три- β -бромоктилфосфиноксид 0,18. Интересно отметить, что замена алкильных радикалов на алициклические радикалы (в частности, циклогексил) приводит к резкому увеличению коэффициента распределения урана.

Для иллюстрации влияния структуры радикалов в фосфиноксидах на их экстракционные свойства на рис. 1 графически представлена зависимость коэффициента распределения урана от концентрации азотной кислоты в водной фазе. Характерно, что в солянокислых средах большого различия в экстракционной способности не наблюдается. Это, по-видимому, объясняется различными механизмами экстракции из азотно- и солянокислых растворов. В частности, для солянокислых сред принимается механизм сольватации комплексной кислоты ($\text{HNO}_2 \cdot \text{Cl}_2$).

Дальнейшее усиление экстракционных свойств фосфиноксидов может быть достигнуто при увеличении числа фосфорильных групп в молекуле экстрагента. Действительно, из литературных данных известно, что дифосфиноксиды обладают высокими коэффициентами распределения U (VI) [12].

Для выяснения влияния числа фосфорильных групп и их расположения в молекуле экстрагента на экстракционные свойства рассмотрен ряд тетрактилалкилендифосфиноксидов и некоторые полифосфиноксиды. В табл. 2 представлены результаты по экстракции урана из азотнокислых и солянокислых растворов ди- и полифосфиноксидами.

По сравнению с триоктилфосфиноксидами дифосфиноксиды, за исключением тетрактилметиленфосфиноксида, обладают более высокими коэффициентами распределения нитрата урана. Максимальный коэффициент распределения наблюдается у тетрактилэтилендифосфиноксида; дальнейшее увеличение мостика между атомами фосфора приводит к монотонному уменьшению коэффициентов распределения урана от тетрактилэтилендифосфиноксида к тетрактилдецилендифосфиноксиду. Необходимо отметить, что для тетрактилметилендифосфиноксида максимум экстракции расположен в области более высокой концентрации азотной кислоты (6M). Сравнительно невысокие коэффициенты распределения урана, вероятно, связаны со стерическими затруднениями.

Коэффициенты распределения U (VI) для ди- и полифосфиноксидов

Таблица 2

Соединение	Концентрация HNO ₃ в максимуме экстракции, M	K _p	Концентрация HCl в максимуме экстракции, M	K _p
Тетраоктилметилендифосфиноксид	0,5	10	10	1000
Тетраоктилэтилендифосфиноксид	0,5	200	5	1400
Тетраоктилпропилендифосфиноксид	0,5	2000	5	2000
Тетраоктилбутилендифосфиноксид	0,5	1280	5	2600
Тетраоктилгексилендифосфиноксид	0,5	1160	5	2800
Тетраоктилоктилендифосфиноксид	0,5	980	4	3000
Тетраоктилдецилендифосфиноксид	0,5	860	4	4500
Гексаоктилтрибутилентетрафосфиноксид	0,5	1450	3,5	5000
Декаоктилгептабутиленоктафосфиноксид	0,5	2250	3,5	6000

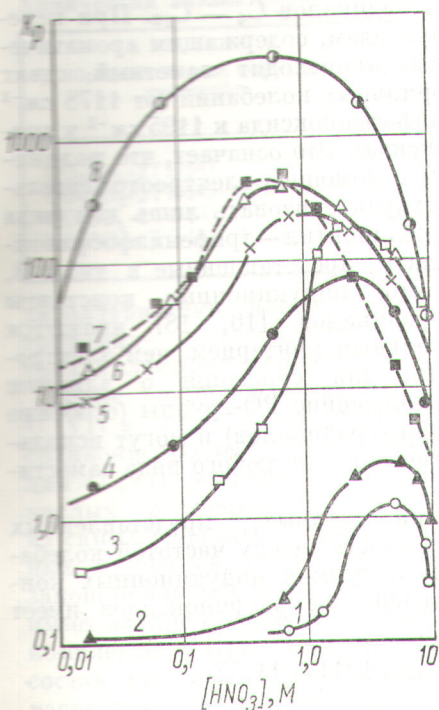


Рис. 1. Экстракция урана из азотнокислых растворов различными фосфиноксидами:

1 — трифенил; 2 — трибензил; 3 — трифенилэтил; 4 — дифенилоктил; 5 — фенилдиоктил; 6 — триоктилен; 7 — трициклогексилметил; 8 — трициклогексилфосфиноксид.

При переходе от ди- к тетра- и октафосфиноксидам происходит дальнейшее усиление экстракционных свойств, однако прирост увеличения коэффициента распределения постепенно уменьшается. Так, если для тетраоктилбутилендифосфиноксида коэффициент распределения урана возрастает по отношению к триоктилфосфиноксиду в два раза, то для декаоктилгептабутиленоктафосфиноксида только в 3,7 раза.

На рис. 2 представлены зависимости измерения коэффициентов распределения урана от концентрации азотной кислоты в водной фазе для моно-, ди-, тетра- и октафосфиноксидов.

Из данных табл. 2 легко видеть, что в солянокислых растворах наблюдаются весьма высокие коэффициенты распределения урана для этих соединений и обратный порядок усиления экстракционных свойств для дифосфиноксидов.

Для более глубокого понимания природы взаимодействия фосфиноксидов различной структуры с ураном эти процессы исследовали с использованием метода ИК-спектроскопии.

Ранее было сделано несколько попыток эмпирически установить связь между длиной волны колебаний фосфорильной группировки и природой заместителей [14]. Сопоставление экстракционных свойств фосфатов, фосфинатов и фос-

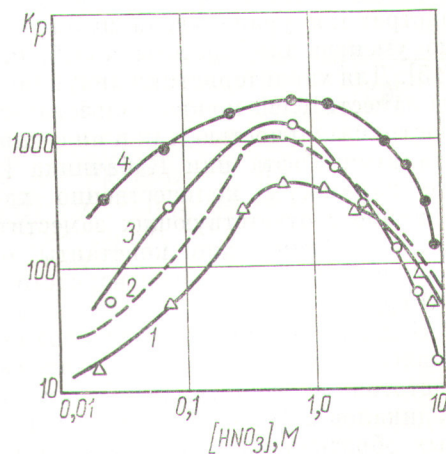


Рис. 2. Экстракция урана из азотнокислых растворов моно-, ди-, тетра- и октафосфиноксидами:

1 — триоктилфосфиноксид; 2 — тетраоктилбутилендифосфиноксид; 3 — гексаоктилтрибутилентетрафосфиноксид; 4 — декаоктилгептабутиленоктафосфиноксид.

Частота колебания РО-группы фосфиноксидей

Таблица 3

Соединение	$\nu_{PO}, \text{см}^{-1}$		ν_{PO} в комплексе, см^{-1}	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Sigma\delta^*$
	таблетка КВг	0,1 М раствор в CCl_4			
Трибутилфосфин-оксид	1169	1169	1115	54	-3,66
Триамилфосфин-оксид	1169	1169	1115	54	-3,75
Тригексилфосфин-оксид	1162	1168	1115	53	-3,78
Тригектилфосфин-оксид	1167	1169	1110	59	-3,87
Триоктилфосфин-оксид	1167	1167	1110	57	-3,93
Трионилфосфин-оксид	1162	1167	1105	62	-3,96
Тридецилфосфин-оксид	1158	1170	1102	68	-4,11
Трицетилфосфин-оксид	1161	—	—	—	-4,35
Фенилдиоктилфосфиноксид	1178	1176	1131	59	-3,40
Трифенилфосфин-оксид	1195	—	{ 1130 1120	{ 65 75	-1,44

* Значение σ по данным работ [16, 18].

финоксидов подтверждает связь между экстракционной способностью соединений и электроотрицательностью фосфорильного кислорода — экстракция урана увеличивается соответственно уменьшению частоты колебаний РО-группы [15]. Для характеристики индукционного эффекта заместителей можно пользоваться как электроотрицательностью, так и индукционными константами Тафта или Кабачника [16, 17]. Эти же параметры количественно характеризуют влияние соответствующих заместителей на некоторые физические константы органических соединений, в частности на частоту колебаний РО-группы.

В связи с этим рассмотрена возможность установления количественной зависимости между частотой колебаний РО-группы и строением радикалов в фосфиноксидах. Спектры высушенных образцов фосфиноксидов снимались в таблетках из КВг и в растворе CCl_4 на приборе UR-10. Полученные экспериментальные данные показали, что положение ν_{PO} для триалкилфосфиноксидов примерно одинаково и почти не зависит от длины радикала. Это согласуется с практически постоянной электроотрицательностью

алифатических радикалов $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$. При переходе к фосфиноксидам, содержащим ароматические радикалы, происходит заметный сдвиг частоты фосфорильных колебаний (от 1178 см^{-1} у фенилдиоктилфосфиноксида к 1195 см^{-1} у трифенилфосфиноксида). Это означает, что положение РО-группы с помощью электроотрицательности можно охарактеризовать лишь для ряда триалкил — фенилдиоктил — трифенилфосфиноксидов. Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что индукционные константы замещающих радикалов [16, 18] являются более чувствительным критерием, чем электроотрицательность, для суждения о влиянии структуры на положение РО-группы (особенно для алифатических радикалов) и могут использоваться практически для любого ряда заместителей.

На основании данных, представленных в табл. 3, зависимость между частотой колебаний РО-группы и суммой индукционных констант заместителей для фосфиноксидов имеет следующий вид:

$$\nu_{PO} = 1211 + 11,5\Sigma\sigma.$$

Использование этого корреляционного уравнения позволяет по частоте колебаний РО-группы фосфиноксида оценить значение σ для различных радикалов. С другой стороны, найдена взаимосвязь между коэффициентами распределения урана и значениями σ замещающих радикалов, представленная на рис. 3.

Экстракционная способность фосфиноксидов возрастает прямо пропорционально с увеличением абсолютного значения $\Sigma\sigma$. Указанная зависимость дает удовлетворительное совпадение предполагаемых и экспериментальных значений коэффициентов распределения и может быть использована для полуквантитативной

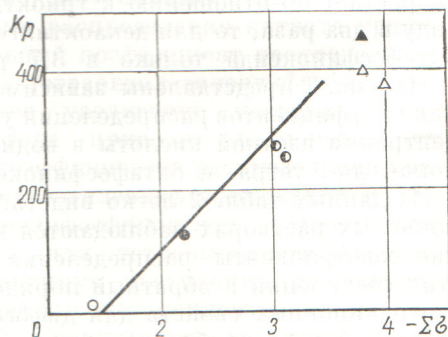


Рис. 3. Зависимость коэффициента K_p от замещающих радикалов в фосфиноксидах: ○ — трифенил; ● — дифенилгептил; ◐ — фенилдиоктил; ▲ — триамил; △ — триоктил.

Таблица 4

Химический анализ комплексов U (VI) с ТБФО и ТОФО

Предполагаемые формулы комплексов	Вычислено, %					Найдено, %				
	U (VI)	P	SO ₄	C	H	U (VI)	P	SO ₄	C	H
UO ₂ SO ₄ ·2ТБФО	29,4	7,96	9,2	35,8	6,72	29,4	7,5	—	33,5	—
UO ₂ SO ₄ ·2ТБФО·H ₂ SO ₄	24,3	6,75	21,0	31,4	—	19,4	—	20,0	35,2	7,85
UO ₂ SO ₄ ·2ТОФО	20,8	5,4	8,3	750,0	8,9	20,8	4,2	6,4	49,1	10,3
UO ₂ SO ₄ ·2ТОФО·H ₂ SO ₄	19,2	5,0	15,5	47,0	8,5	17,9	4,8	15,6	49,3	11,0

характеристики новых экстрагентов в ряду трифенил-, дифенилалкил-, фенилдиалкил-, триалкилфосфиноксидов.

Выше нами рассматривалась экстракция U (VI) в основном из азотнокислых и отчасти солянокислых растворов. Вместе с тем экстракция U (VI) фосфиноксидами из водных сернокислых растворов представляет собой один из самых сложных и сравнительно малоизученных процессов. Для определения некоторых закономерностей экстракции большое значение имеет знание состава и строения образующихся комплексов. При этом представляет интерес состав комплексов не только в нейтральных растворах, но и в кислых растворах (от 5 до 10 н. H₂SO₄). Для идентификации образующихся комплексов использовались методы препаративной химии, определение молекулярной электропроводности и метод ИК-спектроскопии. Состав синтезированных и выделенных комплексов U (VI) с ТБФО и ТОФО приведен в табл. 4.

Рассмотрение результатов показывает, что предполагаемый состав комплекса UO₂SO₄·x·2ТОФО (рис. 4) полностью соответствует найденному. Присутствие молекулы H₂SO₄ в комплексе UO₂SO₄·2ТОФО·H₂SO₄ надежно подтверждается данными химического анализа, определения электропроводности и ИК-анализа. В ИК-спектре комплекса II (см. рис. 4) наблюдается значительно большее, чем в комплексе I, число полос сульфатогруппы. Частота ν₄ (деформационное симметричное колебание) расщепляется на два компонента одинаковой интенсивности (580 и 593 см⁻¹), отчетливо проявляются полосы 857, 890 и 1030 см⁻¹, частота 1110 см⁻¹ исчезает, а полоса ν₃ (антисимметричное валентное колебание) расщепляется на три интенсивных пика: 1176, 1200 и 1235. Все эти изменения, несомненно, свидетельствуют об образовании комплекса иного состава и структуры, чем первый.

Экстрагируемый из 5 н. H₂SO₄ комплекс может быть представлен в виде ионной пары

[(ТОФО·H⁺)₂UO₂(SO₄)₂²⁻]. Такое представление об экстрагируемом комплексе хорошо согласуется со значением его электропроводности, которая в нитробензоле приближается к 1,4 электролиту, т. е. диссоциирует первый водород кислоты. При еще больших кислотностях (20 н.) обнаружены указания на образование более сложного комплекса. Молекулярная электропроводность этого комплекса в нитробензоле соответствует электропроводности 2,1 электролита. Определение молекулярного веса подтверждает значительную его полимеризацию. ИК-спектр комплекса значительно отличается от ИК-спектра предыдущего комплекса. Так, полоса ν₄ расщепилась и изменила свою интенсивность (570 > 615 см⁻¹), полоса 1015 см⁻¹ проявилась отчетливо, а ν₃ (1180 см⁻¹) резко увеличила свою интенсивность по отношению к полосам 1200 и 1230 см⁻¹. В области существования водородных связей появились весьма интенсивные полосы при 2300 и 2400—2500 см⁻¹. Присутствие одной из самых интен-

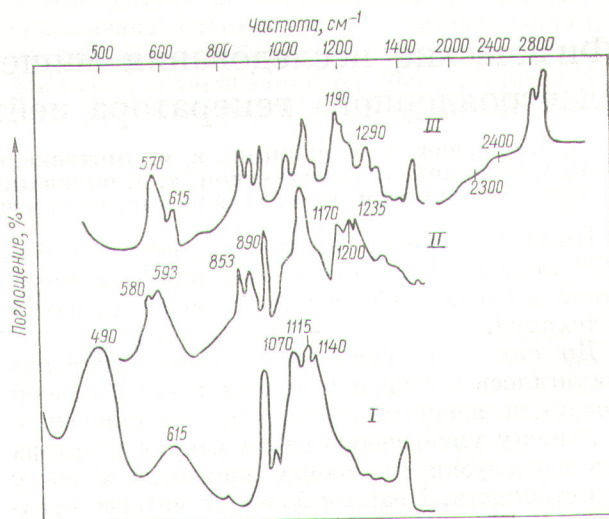


Рис. 4. ИК-спектры сульфатных комплексов урана с ТОФО: I — UO₂SO₄·2ТОФО; II — UO₂SO₄·2ТОФО·H₂SO₄; III — UO₂SO₄·2ТОФО·2H₂SO₄.

сивных полос в спектре при 1190 см^{-1} , а также полос 1230 и 1290 см^{-1} указывает, по-видимому, на то, что сульфатная группа в комплексе имеет хелатную структуру.

Вся совокупность полученных экспериментальных данных подтверждает, что в этих условиях экстрагируется полимерный комплекс, в котором еще больше, чем в комплексе II, молекул сульфата уранила замещено молекулами серной кислоты.

Высокая комплексообразующая способность фосфиноксидов иллюстрируется образованием нейтральных комплексов с уранилсульфатом в области низких концентраций серной кислоты (до 1 н.). При более высоких концентрациях серной кислоты фосфиноксиды, подобно трибутилфосфату, экстрагируют комплексные урановые кислоты.

Итак, сопоставление изученных свойств фосфиноксидов подтверждает прежде всего значительное влияние природы замещающего радикала (ароматический, алкильный или алициклический), а затем его строения (бензил > фенил; октил > цетил; циклогексилметил < циклогексил).

Наряду с этим показано, что увеличение числа фосфорильных групп в молекуле фосфиноксида способствует улучшению экстракции урана; длина же алкиленового мостика между атомами фосфора является одним из основных факторов, определяющих свойства полифосфиноксидов.

Поступила в Редакцию 14/V 1969 г.

Физические исследования мишени электроядерного генератора нейтронных потоков

В. И. БОЛЬШОВ, А. А. ДУБИНИН, В. М. ДМИТРИЕВ, С. П. КАПЧИГАШЕВ,
В. А. КОНЫШИН, Е. С. МАТУСЕВИЧ, В. П. ПОЛИВАНСКИЙ, В. Я. ПУПКО,
В. И. РЕГУШЕВСКИЙ, Ю. Я. СТАВИССКИЙ, Ю. С. ЮРЬЕВ

Потоки тепловых нейтронов порядка 10^{17} — 10^{18} нейтр./см².сек открывают новые возможности исследований во многих областях науки и техники.

До сих пор увеличение потока нейтронов достигалось в основном за счет роста удельной мощности ядерных реакторов, что приводило к резкому уменьшению срока работы реактора без перегрузки топливных элементов и росту его стоимости. Поэтому большой интерес представляет изучение возможности повышения потоков тепловых нейтронов при использовании процесса множественного рождения нейтронов

ЛИТЕРАТУРА

1. Pickard, Kenyon. J. Chem. Soc., 89, 264 (1906).
2. Challenger, Wilkinson. J. Chem. Soc., 125, 2675 (1924).
3. В. М. Плещ. Органические соединения фосфора. М., Оборонгиз, 1940.
4. О. Брайн. Токсические эфиры кислот фосфора. М., «Мир», 1964.
5. J. Whit. ORNL-2161. Цитируется по Chem. Abstr., 51, 4205 (1957).
6. W. Baldwin, C. Higgins. Patent USA 2864, 668, 16/12 (1958).
7. Б. Н. Ласкорин, Д. И. Скороваров, В. В. Шаталов. Экстракция. Вып. 1. М., Госатомиздат, 1962, стр. 163.
8. C. Blake, K. Brown, C. Coleman. ORNL-1964, Aug. 26, 1955.
9. В. Г. Тимошеви др. Экстракция. Вып. 1. М., Госатомиздат, 1962, стр. 88.
10. B. Martin, D. Oskenden, J. Foreman. J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 1/2, 96 (1962).
11. T. Ishimori et al. J. Atomic Energy Soc. Japan, 4, No. 2, 117 (1962).
12. J. M. G. Chek, C. Banks. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, No. 3, 589, 629 (1965).
13. Е. С. Левченко, Ю. В. Пивено, А. В. Краснов. «Ж. орган. хим.», XX, 6, 1976 (1966).
14. J. Bell, J. Neisler. J. Amer. Chem. Soc., 76, 20, 5785 (1954).
15. U. Berger. J. Phys. Soc., 62, 5, 590 (1958).
16. М. И. Кабачник. Химия и применение фосфорорганических соединений. М., АН СССР, 1962.
17. А. М. Розен, Н. А. Константинова. «Докл. АН СССР», 166, № 1, 132 (1966).
18. Б. Н. Ласкорини др. Там же, 174, № 6, 1334 (1967).

УДК 621.313.12:539.172.12

при взаимодействии нуклонов с энергией в сотни мегаэлектронвольт с тяжелыми ядрами. Наиболее полно эти вопросы рассмотрены в работах [1—3]. В настоящей статье изложены результаты экспериментов и расчетов по нейтроннофизическим характеристикам мишени электроядерной установки для генерации нейтронных потоков.

Измерение выхода нейтронов и распределения числа реакций в тяжелой мишени и замедлителе. Измерения были проведены на синхротронном ОИЯИ при энергии протонов 660 Мэв. Пучок протонов направлялся или