

**INSTYTUT FIZYKI JADROWEJ
INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ**



KRAKÓW

REPORT № 1143/C

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
ОЕТАЭТИЛТЕТРААМИДОПИРОФОСФАТА
(ОЭТАПТ) С СОЛЯМИ УРАНИЛА ПРИ ПОМОЩИ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**ГРЪХОВСКИ П., МИКУЛЬСКИ И., МОРАВЕЦ Я.,
ШАРА В., ШОУРКОВА Л.,**

KRAKÓW 1981

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОСТАЭТИЛТЕТРААМИДОПИРОФОСФАТА
(ОСТАПП) С СОЛЯМИ УРАНИЛА ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

**BADANIE KOMPLEKSÓW SOLI URANYLOWYCH
Z OSMIOETYLOCZTEROAMIDOPIROFOSFORANEM /OETAPP/ METODA
SPREKTROSKOPII W PODCZERWIENI**

**INFRARED STUDIES ON COMPLEXES BETWEEN
OCTAETHYLTETRAAMIDOPYROPHOSPHATE /OETAPP/ AND URANYL SALTS**

**Грышовски П., Микульски И., Моравец Я.², Мара В.²,
Поуркова Л.²**

Институт ядерной физики, Краков, ПНР

² Институт ядерных исследований, Ржек, ЧССР

**NAKŁADEM INSTYTUTU FIZYKI JĄDROWEJ W KRAKOWIE
UL. RADZIKOWSKIEGO 152**

Kopię kserograficzną, druk i oprawę wykonano w IFJ Kraków

Wydanie I

Zam. 162/81

Nakład 70 egz.

Хлорид урана и нитрат урана были экстрагированы из водной фазы при помощи раствора октаэтилтетраамидопирофосфата (ОСТАП) в хлороформе. Инфракрасные спектры органических фаз были сняты до и после экстракции. В обеих системах после экстракции частота растягивающего колебания $P=O$ понижается, утверждая образование комплексов ОСТАП $UO_2(NO_3)_2$ и ОСТАП UO_2Cl_2 . Во время экстракции $UO_2(NO_3)_2$ раствором ОСТАП в CCl_4 образуется осадок. Из анализа ИК спектра осадка вытекает что и в этом случае образуется комплекс ОСТАП $UO_2(NO_3)_2$, но он не растворим в CCl_4 .

Przeprowadzono ekstrakcję azotanu i chlorku uranu przy pomocy roztworu ośmiocetylocsteramidopirofosforanu /OETAPP/ w $CHCl_3$. Wykonano widma IR faz organicznych przed i po ekstrakcji. Dla obu układów po ekstrakcji obserwuje się obniżenie częstości drgania rozciągającego $P=O$, co jest dowodem na tworzenie się kompleksów OETAPP $UO_2/NO_3/2$ i OETAPP UO_2Cl_2 . Podczas ekstrakcji $UO_2/NO_3/2$ za pomocą roztworu OETAPP w CCl_4 obserwuje się wypadanie osadu. Z analizy widma IR tego osadu wynika, że powstaje także kompleks OETAPP $UO_2/NO_3/2$ z tą różnicą, że jest on nierozpuszczalny w CCl_4 .

- 1) $UO_2Cl_2 \cdot 2H_2O$
- 2) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- 3) $UO_2Cl_2 \cdot 2H_2O$

4. CCl_4

Uranyl nitrate and uranyl chloride were extracted from the water phase with $CHCl_3$ solution of octaethyltetraamidepyrophosphate /OETAPP/. Infrared spectra of the organic phases were recorded before and after the extraction. For both systems, the frequency of the P=O stretching mode of OETAPP after the extraction was lowered, which indicates for the formation of OETAPP $UO_2(NO_3)_2$ and OETAPP UO_2Cl_2 complexes. If uranyl nitrate was extracted with OETAPP in CCl_4 a precipitate was formed in the solution. From the analysis of the IR spectrum of the precipitate it was concluded that the complex OETAPP $UO_2(NO_3)_2$ was formed also in this case, however, the complex was insoluble in CCl_4 . (auth.)

экстракция солей урана является предметом многих исследований в связи с большим значением примененная урана в качестве сырья в атомной энергетике. Особое значение между экстрагентом и экстрагентом имеет сложение эфир фосфорных кислот и органических производных оксидов фосфора. Наиболее часто применяемым сырьем этот трибутилфосфат в связи с его низкой и легкой доступностью. В последнее время на многих местях находят экстракционные свойства соединений, которые содержат в молекуле две фосфорильные группы, что обуславливает их лучшие экстракционные свойства по сравнению с трибутилфосфатом.

В последнее время были закончены работы по исследованию экстракционных свойств трибутилфосфата, тетрабутилфосфата и октаэтилтриаминфосфата $(C_8H_{18}N_3P_3O_3)$. Особое значение имеют окислительные способности экстрагент-группы урана на органических растворителях и органических соединений в органической фазе, которая содержит экстракционные соединения. Цель нашего опыта - показать возможность экстракции соединений урана при помощи соединений или тетрааминфосфата.

Цель нашего опыта - показать возможность экстракции соединений урана при помощи соединений или тетрааминфосфата. Как видно в органической фазе, которая содержит экстракционные соединения, мы увидели на опыте органических растворителей. Особенно важно отметить, что в органической фазе экстракция происходит в основном за счет окислительных способностей экстрагент-группы $(C_8H_{18}N_3P_3O_3)$.

Особенно важно отметить, что в органической фазе экстракция происходит в основном за счет окислительных способностей экстрагент-группы $(C_8H_{18}N_3P_3O_3)$. Как видно в органической фазе, которая содержит экстракционные соединения, мы увидели на опыте органических растворителей. Особенно важно отметить, что в органической фазе экстракция происходит в основном за счет окислительных способностей экстрагент-группы $(C_8H_{18}N_3P_3O_3)$.

спектров поглощения, были найдены из радиометрических исследований произведенных раньше^{/3/}. Органическая фаза содержала во всех случаях 0,1 М раствор ОЭТАПШ в CHCl_3 или CCl_4 . Из зависимости коэффициента разделения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ от концентрации HNO_3 вытекает, что оптимальная концентрация HNO_3 для образования комплекса была 4 М; в случае UO_2Cl_2 и HCl оптимальная концентрация HCl была 8 М. Экстракция была проведена механическим встряхиванием при комнатной температуре в течение 20 мин. в случае, когда система содержала HNO_3 и 40 мин., когда система содержала HCl .

Органическая фаза, содержащая комплекс, была прозрачная и взаимное отделение от водной фазы проходило в течение нескольких секунд.

Инфракрасные спектры растворов комплекса ОЭТАПШ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в CHCl_3 были измерены в диапазоне частот 1900 - 400 cm^{-1} с помощью двухлучевого инфракрасного спектрометра Perkin - Elmer, модель 225. В связи с тем, что при экстракции переходит часть неорганических кислот в органическую фазу, необходимо было применить кюветы с окошками из AgCl . Толщина измерительной кюветы была 0,04 мм. Абсорбция растворителя была точно компенсирована при помощи кюветы с измерительной толщиной.

На рисунке I приведен инфракрасный спектр 0,1 М раствора ОЭТАПШ в CHCl_3 вместе со спектром органической фазы, содержащей комплекс ОЭТАПШ - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. При интерпретации спектра чистого ОЭТАПШ с помощью литературных данных^{/4,5/} и сравнения с инфракрасными спектрами аналогичных соединений была к Р-О-Р колебаниям отнесена сильная полоса поглощения при частоте

900 cm^{-1} . Полоса поглощения при частоте 1243 cm^{-1} была аналогичным способом отнесена к валентным колебаниям P=O связей. Остальные полосы поглощения, наблюдаемые в спектре, связаны преимущественно с колебаниями оскелета P-N-C, связей C-N и C-H.

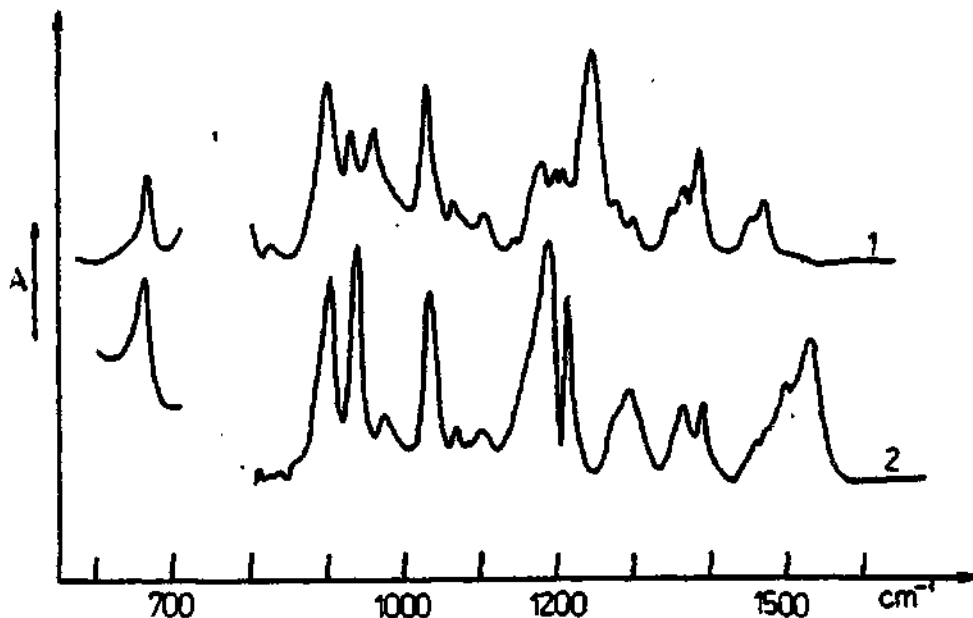


Рис.1. ИК спектры 0,1 М раствора ОЭТАП в CCl_3 до /1/ и после /2/ экстракции.

При сравнении спектра раствора комплекса со спектром чистого ОЭТАП можно наблюдать практически одно значительное изменение у полосы P=O колебаний, которая в спектре комплекса показывает выразительное смещение к более низким частотам и проявляется в одинаковой форме и интенсивности у частот 1180 cm^{-1} . Новую полосу поглощения частоты 1375 cm^{-1} можно отнести к колебаниям NO_2 групп, присутствующих в органической

фазе. Из рассмотренных обоих инфракрасных спектров можно заключить, что взаимодействие ионов уранила с молекулой ОЭТАПШ проявляется на обоих атомах кислорода фосфорильной группы. У связей $P=O$ доходит, вероятно, при данных условиях к выраженной поляризации, частичной потере характера двойной связи и этим к понижению частоты ее колебания на данную величину. Явное перемещение электронов в $P=O$ связях не влияет существенно на характер связей в остатку молекулы ОЭТАПШ, что подтверждено практически одинаковыми величинами частот соответствующих полос поглощения.

Следующая серия опытов, которая была проведена, состояла в экстракции системы $UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$ органической фазой, содержащей O, I и ОЭТАПШ в CCl_4 . В этих условиях возникает комплекс ОЭТАПШ - $UO_2(NO_3)_2$ в форме желтого кристаллического осадка, который можно фильтрованием легко отделить от органической фазы. После промывки осадка комплексом чистым тетрагидрометаном и высушивания при комнатной температуре, были измерены инфракрасные спектры таким образом изолированного комплекса в форме суспензии в парафиновом масле. Вместе с тем были измерены инфракрасные спектры суспензии в парафиновом масле чистого $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и чистого ОЭТАПШ без растворителя. Из рисунка 2 опять ясно видно исчезновение полосы поглощения $P=O$ связей при частоте 1245 см^{-1} под влиянием образования комплекса и смещение этой полосы к частоте 1180 см^{-1} . Характерное антисимметричное колебание ионов уранила (которое проявляется в спектре чистого $UO_2(NO_3)_2$ полосой поглощения при частоте 950 см^{-1}), проявилось в спектре комплекса выразительным повышением интенсивности

полосы поглощения при частоте 930 см^{-1} в объеме изменениями у величины относительной интенсивности полос поглощения в этой спектральной области.

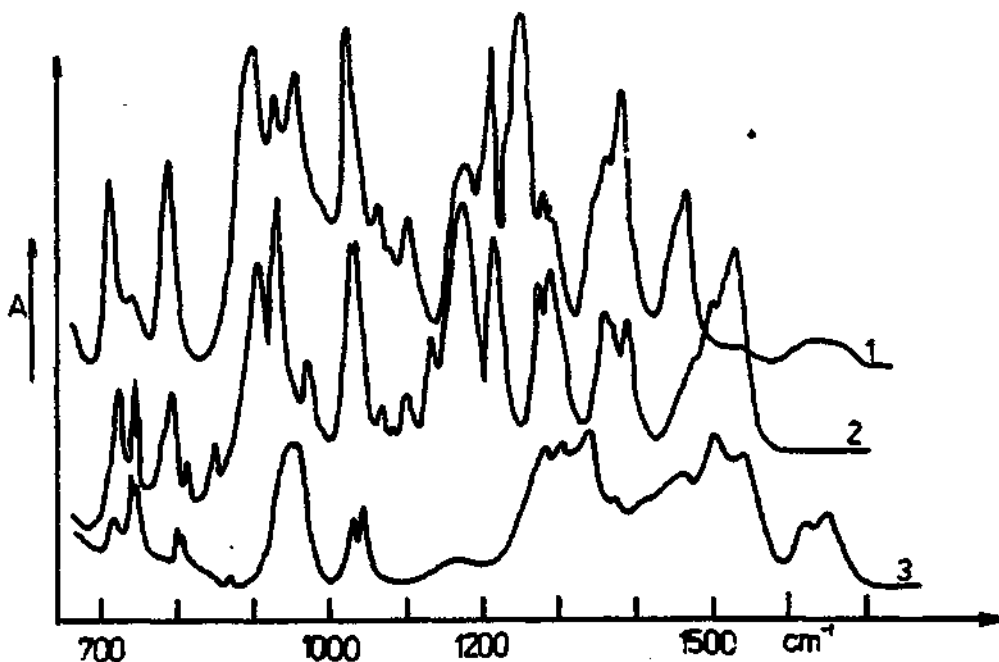


Рис.2. ИК спектры: 1 - чистого (100%) ОЭТАПШ
 2 - суспензии выделенного комплекса ОЭТАПШ
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в парафиновом масле
 3 - суспензии $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в парафиновом масле

Смещение частот антисимметричного колебания ноков уранила на 15 см^{-1} может обозначать изменения в его структуре, к которым может доходить при взаимодействии с молекулами ОЭТАПШ. Аналогичным способом можно объяснить смещение частот полос поглощения ОЭТАПШ при 900 см^{-1} и 955 см^{-1} , которые относятся колебаниям P-O-P и P-N-C связей молекулы ОЭТАПШ и к которому может доходить

при взаимодействии с молекулой $UO_2(NO_3)_2$. Присутствие слабой полосы поглощения при 870 см^{-1} , которая приписывается симметричному колебанию иона уранила, было в спектре комплекса зарегистрировано без изменения его частоты, также как колебание азотнокислых ионов, которые находились при 750 , 803 и 1366 см^{-1} . В их спектре комплекса, измеренного в форме осадка, не было показано присутствие воды.

Последнее испытание из серии опытов, которые были проведены, состояло в измерении их спектров комплекса, возникающего при экстракции $0,1\text{ М}$ раствора UO_2Cl_2 в 8 М HCl органической фазой, содержащей $0,1\text{ М}$ раствор ОБТАПШ в трихлорметане. Спектр чистого UO_2Cl_2 в парафиновом масле, $0,1\text{ М}$ раствора ОБТАПШ и спектр органической фазы, содержащий комплекс, приведен на рис.3.

В отличие от ранее приведенных спектров можно было в спектре органической фазы, содержащей комплекс, наблюдать присутствие остаточной полосы поглощения незакомплексированных фосфорильных групп при 1243 см^{-1} . Частота большей части оставшихся $P=O$ групп показывает сдвиг к величине 1175 см^{-1} . Частота полосы $P-O-P$ связей не показывает никаких изменений. Интенсивность полосы поглощения при 930 см^{-1} образованием комплекса повышается, что очевидно, вызвано тем, что при этой частоте проявляется антисимметричное колебание ионов уранила молекулы UO_2Cl_2 . По сравнению со спектрами комплекса, возникающего в присутствии O_3 новая структура молекулы комплекса ОБТАПШ - UO_2Cl_2 не изменяется, за исключением частотного сдвига полос поглощения $P=O$ связи. Из измеренных их спектров также вытекает то,

что в исследуемой системе возникает комплекс $\text{OETAH} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$ с наиболее вероятным отношением взаимодействующих компонентов 1:1.

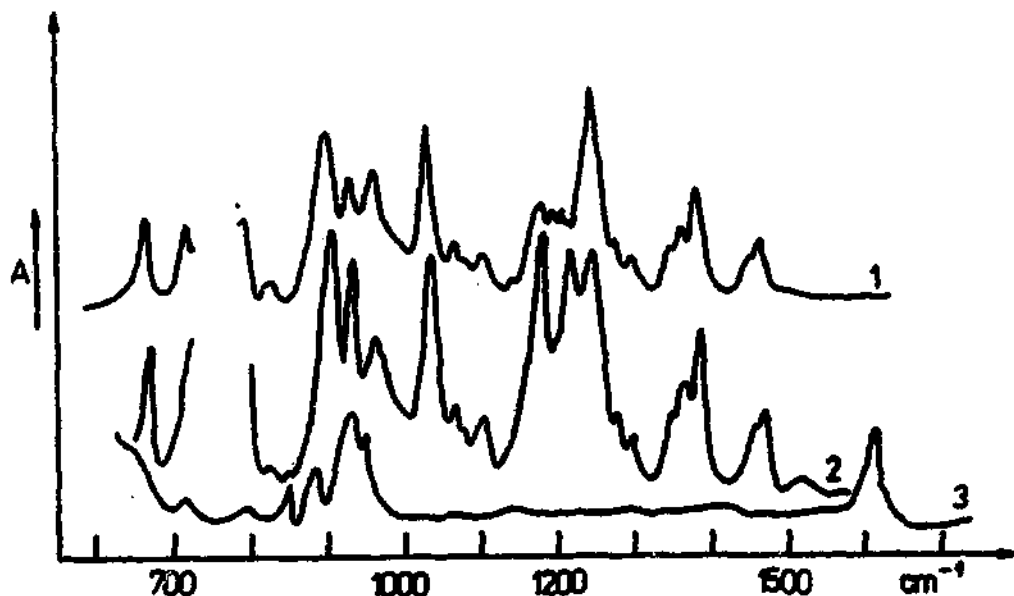


Рис.3. ИК спектры: 1 - 0,1 М раствора OETAH в CSCl_3
 2 - органической фазы содержащей комплекс $\text{OETAH} - \text{UO}_2\text{Cl}_2$; после экстракции
 3 - суспензия UO_2Cl_2 в парафиновом масле

Присутствие еще какой-нибудь другой стехиометрии, как приводят некоторые литературные данные^{/3/}, не было подтверждено так как в том случае должно бы было быть наблюдаемо расщепление полоси $\nu=0$ связей замещенной молекулы OETAH .

Из приведенных данных вытекает, что метод инфракрасной спектроскопии весьма пригоден не только для изучения качественных отношений в изучаемых системах, но зная стехиометрию

изучаемых комплексов, и для количественного определения отдельных компонентов. Далее этот метод можно с успехом применить и для определения, например, степени деградации применяемого экстрагента в производственных условиях, так как и для контроля прохождения экстракции в процессе регенерации отработавшего ядерного топлива.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Grychowski P., Mikulski J., Ochab E.; Report of the Institute of Nuclear Physics, No 914/C, 1976.
2. Mikulski J., Ochab E., Moravec J., Šára V.; J. Radioanal. Chem. 62, 1-2, 1981.
3. Jankowska M., Kulawik J., Mikulski J.; J. Radioanal. Chem. 31, 9, 1976.
4. Thomas L.C., Chittenden R.A.; Spectrochim. Acta 20; 467, 1964.
5. Thomas L.C., Chittenden R.A.; Spectrochim. Acta 20, 489, 1964.

