

В.А. Матюха,
С.В. Матюха

**Оксалаты
редкоземельных
элементов
и актиноидов**

Изд. АТ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»
СЕВЕРСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

В. А. Матюха, С. В. Матюха

Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов

3-е издание, переработанное и дополненное

Ответственный редактор академик В. В. Болдырев

УДК 547.461.165+547.461.179
ББК 24.1+34.1
М 33

Рецензент: Н. Н. Крот, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации.

Матюха В. А., Матюха С. В.

М 33 Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов 3-е изд., перераб. и доп. — М. : ИздАт, 2008. — 608 с. — ISBN 978-5-86656-226-8 (в пер.).

Систематизированы и обобщены экспериментальные данные по химии оксалатных соединений редкоземельных элементов и актиноидов, и на основании критического анализа представлено современное состояние химии оксалатов элементов обеих серий. Описаны методы синтеза соединений и их важнейшие физико-химические свойства. Рассмотрены комплексообразование, окислительно-восстановительные процессы в оксалатных средах, их кинетика и механизм протекания. Приведены данные о кристаллической структуре соединений, а также термодинамические величины для процессов их образования. Подробно описано применение оксалатов редкоземельных элементов и актиноидов для получения других соединений, в производстве ядерного топлива, включая использование избыточного оружейного плутония, при переработке отработавшего ядерного топлива, в процессах переработки радиоактивных отходов, а также для разделения, выделения и аналитического определения элементов. Обсуждаются различные аспекты дальнейших исследований оксалатных систем редкоземельных элементов и актиноидов.

Второе издание вышло в Москве в «Энергоатомиздате» в 2004 г.

Для научных и инженерно-технических работников, преподавателей и студентов.

Табл. 119. Ил. 187. Библиограф.: 871 назв.

УДК 547.461.165+547.461.179
ББК 24.1+34.1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Принятые обозначения	9
Глава 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНОИДОВ.....	11
1.1. Электронная структура	11
1.2. Состояния окисления, химические формы в растворах	13
1.3. Ионные радиусы	21
1.4. Закономерности изменений свойств элементов.....	22
Глава 2. ОКСАЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	32
Глава 3. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНОИДОВ	57
3.1. Методы синтеза простых и комплексных оксалатов актиноидов	57
3.2. Оксалаты актиноидов в низших степенях окисления	59
3.3. Оксалаты четырехвалентных актиноидов.....	61
3.4. Оксалаты пятивалентных актиноидов	80
3.5. Оксалаты шестивалентных актиноидов.....	87
Глава 4. ОСАЖДЕНИЕ ОКСАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНОИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ	112
4.1. Кристаллизация оксалатов редкоземельных элементов и актиноидов из растворов	112

4.2. Соосаждение микрокомпонента с осадком оксалата макрокомпонента	141
4.3. Очистка от примесей при осаждении оксалатов актиноидов	154
4.4. Аппаратурное оформление узлов получения оксалатных соединений	157
Глава 5. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОКСАЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНОИДОВ.....	165
5.1. Кристаллическая и молекулярная структура щавелевой кислоты и оксалат-иона	165
5.2. Кристаллическая и молекулярная структура оксалатов редкоземельных элементов.....	170
5.3. Кристаллическая и молекулярная структура оксалатов актиноидов	215
5.4. Состояние оксалатогрупп и характер их координации атомами металлов	289
Глава 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	294
6.1. Растворимость.....	294
6.2. Магнитные свойства	335
6.3. Термическая устойчивость	341
6.3.1. Термическое разложение оксалатных соединений редкоземельных элементов.....	342
6.3.2. Термическое разложение оксалатных соединений актиноидов	360
6.3.3. Влияние условий осаждения и термического разложения оксалатов на свойства оксидов.....	388
6.3.4. Влияние предварительной обработки оксалатных соединений на процесс их термического разложения	413
6.4. Разложение под действием ионизирующего излучения.....	420
6.5. Термодинамические характеристики.....	425
Глава 7. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, АКТИНОИДОВ С ОКСАЛАТНЫМИ ИОНАМИ В РАСТВОРАХ.....	429
7.1. Комплексообразование РЗЭ	430

7.2. Комплексообразование актиноидов	438
7.2.1. Комплексы актиноидов в низших степенях окисления	438
7.2.2. Комплексы актиноидов в степени окисления +4	441
7.2.3. Комплексы протактиния	447
7.2.4. Комплексы диоксокатионов AnO_2^+ и AnO_2^{2+}	449
7.3. Закономерности комплексообразования редкоземельных элементов и актиноидов	456
7.4. Комплексообразование в неводных средах	461
7.5. Термодинамика комплексообразования	468
Глава 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОКСАЛАТНЫХ СРЕДАХ	474
8.1. Поведение двух- и трехвалентных элементов	475
8.2. Окислительно-восстановительные реакции с участием четырехвалентных элементов	475
8.2.1. Восстановление церия (IV) оксалат-ионами	475
8.2.2. Взаимодействие церия (IV) с восстановителями в оксалатных растворах	478
8.2.3. Поведение четырехвалентных актиноидов	480
8.3. Окислительно-восстановительные реакции с участием пятивалентных актиноидов	481
8.3.1. Диспропорционирование пятивалентных актиноидов	481
8.3.2. Взаимодействие нептуния (V) с пероксидом водорода	487
8.4. Восстановление актиноидов в высших степенях окисления	489
Глава 9. ПРИМЕНЕНИЕ ОКСАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	498
9.1. Получение различных соединений	498
9.2. Производство ядерного топлива и радиоизотопных термоэлектрических генераторов	509
9.3. Выделение, разделение и очистка элементов	531
9.4. Переработка радиоактивных отходов	549
9.5. Применение в аналитической химии	559
Список литературы	563