

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРРЕНАТОВ И ПЕРТЕХНЕТАТОВ ТЕТРАПРОПИЛ- И ТЕТРАПЕНТИЛАММОНИЯ

**Я.А. Обручникова¹, М.С. Григорьев², В.Ф. Перетрухин¹,
К.Э. Герман¹**

¹Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,

²Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: amaruk@list.ru

Синтезирована и исследована группа соединений технеция и рения с катионами тетраалкиламмонийного ряда, перспективных с точки зрения получения технеция в виде металла или карбида – материалов для длительного хранения и мишеней для трансмутации. Изучены их растворимость в водных растворах, строение и термические свойства. Определена кристаллическая структура и исследованы физико-химические свойства пертехнетата и перрената тетрапропиламмония. $(C_3H_7)_4NMeO_4$ (Me = Tc, Re) изоструктурны и кристаллизуются в виде бесцветных призматических кристаллов в орторомбической сингонии, пространственная группа $Pna2_1$, $Z = 4$, для Me = Tc при 25°C: $a = 13.22(4)$, $b = 12.35(3)$, $c = 10.13(4)$ Å; для Me = Re при –120°C: $a = 13.169(2)$, $b = 12.311(2)$, $c = 10.107(1)$ Å. Коэффициенты линейного расширения Pr_4NReO_4 в диапазоне –120°C – 0°C $3.02(11) \cdot 10^{-5}$, $1.040(8) \cdot 10^{-4}$ и $7.37(18) \cdot 10^{-5}$ град⁻¹ для a , b и c направлений, соответственно. Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций $(C_3H_7)_4NMeO_4$ (для Me = Tc/Re соотв.): 179 C/ (α-фаза), 195 C (β-фаза), 234 C (γ-фаза), 280 C (расплав). $(CnH_{2n+1})_4NMeO_4$ ($n = 5, 6$; Me = Tc, Re) изоструктурны и кристаллизуются в виде бесцветных призматических кристаллов. Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций $(C_5H_{11})_4NMeO_4$ (для Me = Tc/Re соотв.): 70.1 C/64.8 °C (α-фаза, полиморф. превр.), 100.5 C /101,6 C (β-фаза, плавление), 260 C /280 C (расплав, разл.). Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций $(C_6H_{13})_4NMeO_4$ (для Me = Tc/Re соотв.): 70.7 C/71.0 C (α-фаза, полиморф. превр.), 108.5 C /110,0 C (β-фаза, плавление), 262 C /278 C (разложение в расплаве). При разработке методов синтеза в качестве исходных соединений использованы хорошо растворимые пертехнетаты натрия или лития. Для пертехнетата лития впервые для соединений Tc обнаружена неизоструктурность пертехнетата и перрената, позволяющая при необходимости добиться высокой степени очистки Tc/Re. Впервые синтезирован тригидрат пертехнетата лития и обнаружен первый случай изоструктурности пертехнетатов с перброматами и перхлоратами (на его примере), что позволило одновременно определить его структуру. Произведение растворимости $(C_3H_7)_4NTcO_4$ составляет 0.000193 моль²/л². Константа ассоциации K_1 образования ионного ассоциата $((C_3H_7)_4N^+) \dots (TcO_4^-)$ в воде и водных растворах составляет: $K_1 = 2.6 \pm 0.4$ л/м. Произведение растворимости $(C_5H_{11})_4NMeO_4$ найдено равным $6,4 \cdot 10^{-8}$ моль²/л² для Me = Tc и $6.1 \cdot 10^{-8}$ моль²/л² для Re. Константа ассоциации K_1 образования ионного ассоциата $((C_5H_{11})_4N^+) \dots (TcO_4^-)$ в воде и водных растворах составляет: $K_1 = 36 \pm 0.5$ л/м. Растворимость $(CnH_{2n+1})_4NMeO_4$ фактически не зависит от ионной силы раствора, но быстро возрастает с ростом кислотности раствора.