

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

На правах рукописи

ГЕРМАН
Константин Эдуардович

**ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕДЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ В РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДАХ И
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

1.4.13 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **Новиков Александр Павлович**
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией радиохимии окружающей среды, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,

доктор химических наук **Мирославов Александр Евгеньевич**
главный научный сотрудник Отделения технологии изотопов АО Радиевый Институт им. В.Г. Хлопина,

доктор химических наук **Алиханян Андрей Сосович**
заведующий лабораторией физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Ведущая организация: Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «20» октября 2022 г. в 15 часов 00 мин на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций **24.1.141.01** (г. Москва) по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, дом 31/4 - ИФХЭ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН.

Автореферат диссертации разослан _____ 2022

С авторефератом можно ознакомиться на сайте <http://www.phyche.ac.ru>

Ученый секретарь Диссертационного совета **24.1.141.01**

канд. хим. наук

Н.П. Платонова

Актуальность проблемы

Искусственный радиоактивный элемент - технеций, Tc - за 73 года, прошедшие с его открытия, многократно становился объектом пристального внимания. В настоящее время пик активности в исследовании его свойств связан с развитием концепции отдельного обращения с долгоживущими радиоактивными отходами, развиваемой как в России, так и за рубежом (особенности - во Франции и Японии) и технической возможностью достаточно эффективного полного его обезвреживания путем трансмутации в стабильный рутений. Не меньшее внимание привлекает проблема обращения с технецием, находящимся в хранилищах радиоактивных отходов (РАО), и особенно - в связи с экстремально высокой миграционной способностью технеция - вопросы о его иммобилизации на материалах барьеров хранилищ РАО и поведении при попадании в природные экосистемы.

Исследование литературных данных показало, что в химии технеция в течение длительного времени существовал ряд проблем с идентификацией химических форм, существующих, например, в концентрированных кислотах, или при восстановлении в растворах, содержащих различные производные азота. Во многих случаях такие формы Tc играют важную роль в процессах переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Иногда, как например, в случае образования межфазных образований (МФО) на стадии разделения урана и плутония на заводе РТ-1, технеций является основным компонентом, определяющим скорость формирования и поведение данного вида РАО, причем причина формирования и природа подобного осадка длительное время была неизвестна. Корректная идентификация и описание этих осадков и позволили бы повысить надежность химического управления процессами в ряде стадий переработки ОЯТ и обезвреживания РАО путем выделения технеция и его перевода в химические формы с пониженной миграционной мобильностью или путем его ядерной трансмутации в стабильный рутений. В этой связи значительный интерес представляет синтез новых малорастворимых соединений технеция, термическая конверсия которых, не

приводя к образованию дополнительных проблемных отходов, упрощала бы процессы приготовления технециевых продуктов в виде пригодном для последующей трансмутации или долговременного хранения.

В то же время уже имеющиеся значительные объемы жидких РАО, хранящиеся в танках, бассейнах или закаченные в пласты-коллекторы содержат значительные количества технеция. Это радионуклид, ввиду его длительного периода полураспада, высокой миграционной способности, характера радиоактивности и ненадежности сведений о доминирующих химических формах создает значительную радиационную опасность в долговременном аспекте.

Цель работы

Установление природы химических форм технеция, определяющих обращение с этим элементом при переработке РАО, поиск наиболее удобных химических форм в связи с разработкой методов его выделения, обезвреживания в РАО и иммобилизации в экосистемах.

Задачи исследования

- Синтез и исследование новых координационных соединений Tc(VII–II) в твердом состоянии, идентификация и исследование новых химических форм Tc в растворах и осадках моделирующих РАО различного типа (растворы-рафинаты, межфазные образования и осадки, типичные для процесса ПУРЕКС, для пирометаллургической переработки ОЯТ).
- Критическая переоценка базовых значений термодинамических величин (растворимость, $\Delta H_{ф.п.}$, $\Delta H_{обр}$) для ряда соединений и форм технеция, важных с теоретической точки зрения и для объяснения некоторых технологических процессов.
- Исследование методов конверсии соединений технеция в формы, представляющие интерес для трансмутации или долговременного хранения технеция (компактный металл и металлические порошки различной дисперсности, металл-углеродные фазы и карбиды),

моделирование в нерадиоактивных условиях на соединениях рения и проверка на выбранных на этой основе соединениях технеция.

- Исследование химических форм Тс, определяющих поведение технеция в окружающей среде (в растворах РАО, в природных водах при контакте с природными сульфид-содержащими минералами и породами). Исследование реакции технеция(VII) с сульфидами.
- Оценка особенностей поведения (сокристаллизации и выщелачивания) технеция в щелочных пульпах ВАО и возможностей использования некоторых компонентов для удержания Тс в пульпах при их консервации.

Объект исследования

Основным объектом исследования являлся технеций и его химические формы, однако, этот элемент рассматривался в широкой связи со своими аналогами по периодической системе элементов – марганцем и рением, а также с рядом актинидов, обыкновенно присутствующих в тех же растворах, в связи с чем, при необходимости, были выполнены исследования и этих элементов. Выбор прочих - неизотопных - объектов исследования определялся логикой получения наиболее полной и достоверной картины в рамках решения конкретных современных технических или научных задач. Так, например, особое внимание солям с органическими катионами вызвано необходимостью работы с веществами, применение которых не увеличивает общего объема радиоактивных отходов (продукты термолиза данных солей полностью улетучиваются при остекловывании радиоактивных отходов), а выбор образцов донных осадков определила необходимость анализа особенностей поведения Тс в типичных озерах различного трофического типа ввиду различия в механизмах взаимодействия технеция в соответствующими донными отложениями.

Научная новизна и практическая значимость работы

В настоящей работе:

- Впервые синтезированы 28 новых соединений и проведено систематическое исследование еще 39 известных ранее соединений технеция и рения, относящихся к группам тетраоксометаллатов, сульфидов, галогенидов, карбоксилатов и полиаминокарбоксилатов. Соединения представляют интерес для выделения Тс из растворов процесса ПУРЕКС и оценки поведения технеция в радиоактивных отходах различного типа. Изучены строение, термодинамические свойства и методы конверсии соединений в металлический Тс.
- Было найдено, что пертехнетат тетрапентиламмония обладает оптимальным сочетанием свойств (растворимость, коэффициенты очистки, легкость конверсии в металл/карбид) для использования в процессе выделения Тс из РАО и трансмутации в стабильный рутений. Впервые обнаружена орторомбическая модификация металлического технеция, определены параметры ее конверсии в карбид технеция и степень увеличения удельного объема как функция содержания примесного углерода.
- Обнаружено явление трансформации пертехнетат-ионов в растворах кислот, приводящее к образованию октаэдрической формы Тс(VII) в растворе – $\text{TcO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ и полиоксометаллата $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – в твердом состоянии, позволившее интерпретировать аномалии термодинамических зависимостей свойств соединений Тс(VII) в растворах кислот и дать рекомендации по выделению Тс из радиоактивных отходов такого типа.
- Получены новые комплексные соединения $[(\text{AnO}_2)_2(\text{MO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, где An = U(VI), Np(VI); M = Tc(VII), Re(VII), в которых: нептунил и уранил выступали в качестве комплексообразующих центров, пертехнетат и перренат выполняли роль бидентатного лиганда, данная структура стала новым типом координации анионов вокруг

уранил-иона, первым примером структурного доказательства возможности координации перетехнетата к An(VI) в т.ч. в растворах Пурекс-процесса.

- Определены величины растворимости сульфида технеция (Tc_3S_{10}) необходимые для интерпретации поведения технеция в экосистемах в присутствии сульфидных минералов и сульфат-редуцирующих микроорганизмов, а также для выделения из РАО сульфида Tc – перспективного материала мишеней для последующей трансмутации.
- Определены формы существования технеция в щелочных пульпах РАО. Впервые показано, что наибольшей устойчивостью к выщелачиванию водой из щелочных пульп обладает технеций, захваченный осадками FeOOH и MnOOH из щелочных нитратных растворов.

Результаты работы имеют большое значение для развития не только фундаментальных аспектов химии технеция, но открывают новые возможности для разработки и усовершенствования методов обращения с технецием в радиоактивных отходах, образующихся в широком спектре технологий переработки отработанного ядерного топлива, включая осадительные переделы, экстракционное разделение в рамках пурекс и трансмутационное обезвреживание РАО.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались на:

- Московской (1986) и Российских конференциях по радиохимии (Дубна, 1994; Димитровград, 1997; Санкт-Петербург, 2000; Озерск, 2003; Дубна, 2006; Москва, 2009, Димитровград, 2012);
- 4th and 5th International Conferences on Nuclear and Radiochemistry (Saint Malo, 1996; Pontresina, 2000);
- Международных симпозиумах и семинарах по технецию и рению (IST-ISTR, Senday, 1993, Москва 1996; Shizuoka, 1999; Дубна, 2002;

- O-arai, 2005; Port Elizabeth, 2008; Москва 2011, Pornichet 2014, Sydney 2017, Москва 2018);
- 3rd, 4th, 5th и 7th International Symposiums on technetium in chemistry and nuclear medicine (Italy -1989, 1992, 1995 и 2010);
 - 11th и 12th Radiochemical Conference (Marianske Lazne, 1986 и 1990) и Second Finnish-Soviet Symposium on Radiochemistry (Moscow, 1990);
 - Конференциях Ядерного Общества («Радиоактивные отходы: проблемы и решения». Москва, 1991; «Ядерная энергетика и промышленность». Обнинск, 1994, Москва 2004);
 - International conference on fast reactors and related fuel cycles - Current status and innovations leading to promising plants (Kyoto 1991), 5th International conference on radioactive waste management and environmental remediation (Berlin, 1995) и 4th International Symposium on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe (Rosendorf, 1998), ASNFC-2013 (Шанхай, Китай), ASNFC-2015 (Tokyo, Japan) ACSNF-2017 (Ланчжоу, Китай);
 - 5th Intern. Conf. on Chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere. MIGRATION'95. Saint-Malo, France, Sept. 10–15, 1995; Journees PRACTIS (Avignon, 1996, 1999, Villeneuve-les-Avignon, 2000);
 - OECD/NEA Workshop on pyrochemistry (Avignon 2000) и Journee Radiochimie 2000, (Gif-sur-Yvette, 2000), France; 12th «Separation Science and Technology for Energy Applications» Gatlinborg USA. 2001;
 - 17-м и 18-ом Менделеевских съездах по общей и прикладной химии. (Казань, 2003; Москва 2007); Первом научно-практическом совещании «Наноиндустрия и наноматериалы в радиохимической технологии» (Озерск-2009);
 - The Fourth Adv.-ORIENT Cycle Seminar. “New Resource Strategy Pioneered by Advanced Nuclear Science and Technology”. (Rokkasho-mura, Aomori, Japan, 2010);

- Молодежной конференции с элементами научной школы (к 25-летию аварии на ЧАЭС), (Москва, 2011). Всероссийской конференции «Радиохимия – наука настоящего и будущего», посвященной 100-летию со дня рождения Ан. Н. Несмеянова, (Москва 2011).

По теме диссертации опубликованы 86 статей в рецензируемых российских и международных научных изданиях и 130 тезисов докладов на конференциях.

На защиту выносятся положения:

- 1) Разработка методов синтеза 28 новых соединений, оптимизация синтеза 39 известных соединений технеция, описание строения и свойств этих соединений, относящихся к группам тетраоксометаллатов, сульфидов, галогенидов, карбоксилатов и полиаминокарбоксилатов позволяют применить эти данные для эффективного выделения технеция из радиоактивных отходов.
- 2) Обоснование применения пертехнетатов ТАА и определения соли тетрапентиламмония как обладающего оптимальным сочетанием свойств (растворимость, коэффициенты очистки, легкость конверсии в металл/карбид) для использования в процессе выделения Тс из РАО и трансмутации в стабильный рутений. Обнаружение орторомбическая модификация металлического технеция, определение параметров ее конверсии в карбид технеция и степени увеличения удельного объема как функция содержания примесного углерода.
- 3) Обнаружение явления трансформации пертехнетат-ионов в растворах кислот, приводящее к образованию октаэдрической формы Тс(VII) в растворе – $TcO_3(OH)(H_2O)_2$ и полиоксометаллата $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}].4H_2O$ – в твердом состоянии, позволившее интерпретировать аномалии термодинамических зависимостей

свойств соединений Tc(VII) в растворах кислот и дать рекомендации по выделению Tc из радиоактивных отходов такого типа.

- 4) Методы получения и свойства новых комплексных соединений $[(AnO_2)_2(MO_4)_4 \cdot 3H_2O]_n$, где An = U(VI), Np(VI); M = Tc(VII), Re(VII), в которых: нептунил и уранил выступали в качестве комплексообразующих центров, пертехнетат и перренат выполняли роль бидентатного лиганда, данная структура стала новым типом координации анионов вокруг уранил-иона, первым примером структурного доказательства возможности координации перетехнетата к An(VI) в т.ч. в растворах Пурекс-процесса.
- 5) Определенные величины растворимости сульфида технеция (Tc_3S_{10}), необходимые для интерпретации поведения технеция в экосистемах в присутствии сульфидных минералов и сульфат-редуцирующих микроорганизмов, а также для выделения из РАО сульфида Tc.
- 6) Характеристики процессов сокристаллизации и выщелачивания технеция в щелочных пульпах ВАО и возможностей использования ряда компонентов для удержания Tc в пульпах при их консервации.

Личное участие автора

Задачи исследований, методологические подходы к их решению, результаты и выводы работы определены и сформулированы лично автором. Автору принадлежит ведущая роль в разработке большинства экспериментальных и расчетных методик (кроме отдельно оговоренных РСА и EXAFS), в теоретической обработке и интерпретации полученных результатов.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальных методов, четырех глав, посвященных описанию и обсуждению результатов, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 424 страницах машинописного текста, содержит 47

таблиц и 63 рисунка. Библиография включает 469 работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении формулируется актуальность темы, обосновываются цели и задачи.

Обзор литературы

Литературный обзор содержит анализ основных проблем химии технеция в связи с процессами переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), вопросами обезвреживания технеция, как долгоживущего компонента радиоактивных отходов (РАО) и его поведением в экосистемах. Данная глава состоит из разделов, посвященных оксоосолям Tc, соединениям технеция и рения, поведению технециевой кислоты в различных растворах, получению металлического технеция, его восстановлению различными соединениями и перспективам трансмутации. В обзоре литературы дан анализ известных результатов исследований. Он содержит 479 ссылок на первоисточники.

Экспериментальные методы

В описании экспериментальных методов освещаются основные методы, использованные в работе, а также особенности методов ЯМР, ЭСХА, автораддиографии и др. применительно к исследуемым элементам - Tc и Re.

Для проведения экспериментальной части работы были разработаны методы приготовления радиоактивных образцов. Если эксперимент включал радиометрическое определение содержания технеция в пробах, то исходным соединением служила смесь Tc_2O_7 , полученная окислением TcO_2 . С помощью тока воздуха в охлаждаемую зону кварцевого реактора Tc_2O_7 дополнительно очищалась от радиоактивных и химических примесей. При подготовке образцов для радиометрии требовалось значительное разбавление проб, достаточное для того, чтобы самопоглощение в образце можно было исключить.

Для определения коэффициентов очистки технеция от плутония-239 предварительно отделяют технеций методом торий-йодатного определения плутония. Данная процедура подготовки мишеней позволяет получать значения α -счета, не искаженные влиянием изотопа ^{99}Tc (по крайней мере в диапазоне $0 \leq [\text{Tc}] \leq 6 \text{ г – Tc/л}$) с точностью $\pm 20\%$, достаточной для технологических целей. Это позволило рекомендовать данную методику, применявшуюся частично ранее для определения α -активности, для определения содержания α -излучателей в присутствии больших количеств технеция-99.

Были так же проведены синтезы тригидрата пертехнетата лития ($\text{LiTcO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, I), пертехнетата анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{TcO}_4$, II), перрената анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{ReO}_4$, III), перхлората морфолина ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOCLO}_4$, IV), пертехнетата морфолина ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOTcO}_4$, V), перрената морфолина ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NOReO}_4$, VI), пертехнетата гуанидиния ($\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{TcO}_4$, VII) и перрената гуанидиния ($\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{ReO}_4$, VIII). После получения перечисленных соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА). Первоначально исследование структуры проводилось при комнатной температуре (293 К), а затем кристалл охлаждался до 100 или 199 К. Координаты атомов изученных структур соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Таблица 1 – Шифры структур, полученных в работе

Соединение	Температура, К	шифр CSD
II	100	AZEMU001
II	293	AZEMUO
III	100	AZENAV01
III	293	AZENAV
IV	100	GISQUV
VI	100	VIJYIX
VIII	100	WIHNAD

Для получения УФ-видимых и ЯМР-спектров были приготовлены растворы KTcO_4 с азотной, серной кислотами, и с перхлоратом натрия.

В главе 3 разработаны методы синтеза и получены новые соединения технеция и рения с катионами тетраалкиламмонийного (ТАА) ряда, изучены их строение и свойства, механизм осаждения соединений Тс с ТАА для усовершенствования методов очистки препаратов и материалов, содержащих изотоп технеция-99, с использованием экстракционных методов. Изучена кинетика и механизм конверсии соединений технеция в металл и карбид для повышения эффективности и безопасности методов получения мишеней для трансмутации. Для всех $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NMeO}_4$, для $n = 1-4$ технециевые и рениевые соли были изоструктурны. Поэтому, в предварительных «холодных» (с нерадиоактивными образцами) испытаниях для отработки процессов осаждения и конверсии был синтезирован и использован $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NReO}_4$ и аналоги. Фазовые превращения в солях перренатов и пертехнетатов тетрапентил- и тетрагептиламмония фиксировали по данным дифрактограмм (рисунки 1–2) и ДТА-ДТГ.

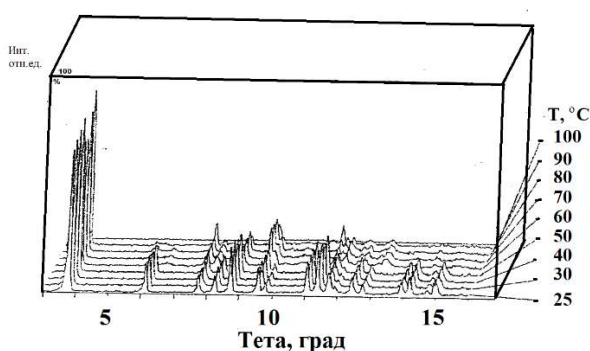


Рисунок 1 – Термические фазовые переходы в $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NReO}_4$. Интервалы устойчивости фаз, °С: α - [-120–64.8], β - [64.8–101.6], расплав [101.6–280]

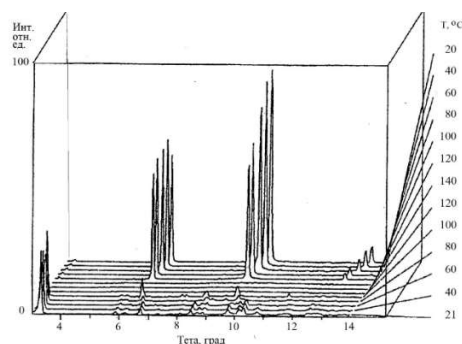


Рисунок 2 – Онлайн дифрактограмма трансформации фаз у тетрагексиламмония перрената.

Температуры фазовых переходов в $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NReO}_4$ в интервале температур 25–280°С определены на образцах порошков на автодифрактометре Phillips и перечислены ниже. Подобные структурные фазовые переходы были обнаружены для $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NTcO}_4$ измерениями по

методу ДТА и ДСК. Термические фазовые переходы в $(C_5H_{11})_4NReO_4$ обнаружены по данным методов рентгеновской дифрактометрии и ДТА, °С и определены интервалы устойчивости фаз: α - [-120–64.8]; β - [64.8–101.6]; расплав [101.6–280]. Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций $(C_5H_{11})_4NTcO_4$: 70.1°С (α -фаза, полиморф. превр.), 100.5°С (β -фаза, плавление), 260°С (расплав, разл.), что косвенно указывает на изоструктурность $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$ в температурных пределах устойчивости каждой из этих фаз.

Определение растворимости пертехнеатов с органическими катионами

Было определено влияние концентрации HNO_3 и $(C_5H_{11})_4NOH$ на растворимость $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$, (рисунки 3,4). Величина растворимости $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ зависит от концентрации катиона тетрапентиламмония в растворе. Произведение растворимости ПР ($Pent_4NTcO_4$) составляет $6.4 \cdot 10^{-8}$ моль²/л². Константа ассоциации K_1 для образования ионного ассоциата $((C_5H_{11})_4N^+) \dots (TcO_4^-)$ в воде и водных растворах $(C_5H_{11})_4NOH$ рассчитанная по отклонению от идеальности для реакции $(C_5H_{11})_4N^+ + TcO_4^- = ((C_5H_{11})_4N^+) \dots (TcO_4^-)_{aq}$, составляет: $K_1 = 36 \pm 0.5$ л/М. Растворимость $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ фактически не зависит от ионной силы раствора, но увеличивается с кислотностью раствора аналогично тому, что имеет место для исследованной ранее соли Vu_4TcO_4 .

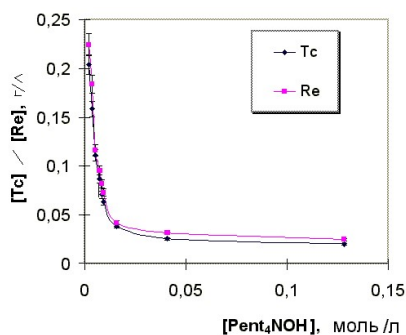


Рисунок 3 – Растворимость $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$ в $(C_5H_{11})_4NOH$

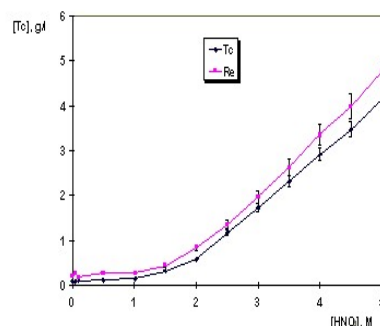


Рисунок 4 – Растворимость $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$ в HNO_3

Для оценки коэффициентов очистки технеция от наиболее трудноудаляемых радионуклидов были проведены эксперименты по осаждению исследуемой соли из модельных растворов, имитирующих один из видов жидких радиоактивных отходов (ЖРО), из которых предполагается проводить его выделение. Модельные растворы содержали $(2.0-7.5) \cdot 10^{-2}$ моль/л Тс в $(3-4)$ моль/л HNO_3 , $(2.0-7.5) \cdot 10^{-8}$ моль/л $^{239}\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ и 5.7 мКи/л $^{106}\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Эти растворы были денитрированы до $(1-1,2)$ моль/л HNO_3 добавлением HCOOH при 80°C . Показано, что пертехнетаты делятся на две группы – первая, включающая тетрапропил и тетрабутиламмонийные катионы, характеризуется меньшей крутизной зависимости растворимости от кислотности, тогда как, начиная с тетраамиламмония, наблюдается очень резкое увеличение растворимости уже в 1 моль/л азотной кислоте. Это связано с включением азотной кислоты в кристаллографические пустоты данных кристаллов, и с изменением свойств этих солей в кислых растворах (в частности – сокристаллизацией с нитрат-ионом и азотной кислотой). Данное наблюдение позволило предположить, что при использовании пертехнетатов тетраалкиламмония в качестве активного компонента мембран ион-селективных электродов наибольшей селективностью по TcO_4 -анионам будут обладать пертехнетаты катионов асимметричного типа, включающие наряду с длинными алифатическими группами также и группы тетра-метил-, -этил- или -пропил-аммония. Аналогичная зависимость по селективности $\text{TcO}_4 - \text{NO}_3$ должна иметь место и в экстракционных процессах.

Некоторые характеристики, включая и полученные аналогично для других соединений этого ряда, обобщены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства некоторых пертехнетатов и перренатов

N	Пертехнетаты и перренаты с органическими катионами	Мол. масса – новые соединения, [лит.] (МВ)	Растворимость в воде при 25°C , М/л	Плотн. г/см ³	Константа ассоциации в воде, л/моль
1	Тетраметиламмония пертехнетат	[5]	0.135 ± 0.005	1,67	-

2	Тетраэтиламмония пертехнетат	[5]	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	1,34	-
3	Тетрапропиламмония пертехнетат	[25]	$(8.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	1,26	2,6 \pm 0,4
4	Тетрапропиламмония перренат	(435)	$(8.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	1.57	2,5 \pm 0,3
5	Тетрабутиламмония пертехнетат	[5]	$(4.3 \pm 0.20) \times 10^{-3}$	1,17	15 \pm 3
6	Тетрабутиламмония перренат	(462)	$(7.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	1,12	27 \pm 5
7	Тетрапентиламмония пертехнетат	(547)	$(8.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	1.33	36 \pm 5
8	Тетрагексиламмония пертехнетат	(518)	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	1,07	40 \pm 5
9	Тетрагептиламмония пертехнетат	(573,8)	$(8.8 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	1,03	52 \pm 5
10	Трифенилгуанидиния пертехнетат	[5]	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	~1,0	-
11	Цетилпиридиния пертехнетат	486.6	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	~1,12	-
12	Диметиламино-антипириний пертехнетат	394.1	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	~1,08	-
13	Тетрафениларсоний пертехнетат	[337]	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	~1,1	40 \pm 5
14	Цетилтриметиламмоний пертехнетат	447.6	$(6,8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	~1,15	-

Термические свойства $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$

Термические свойства $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$ были проверены методами ДТА/ДТГ. Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций $(C_5H_{11})_4NTcO_4$: 70.1°C (полиморф. превр.), 100.5°C (фаза, плавление), 260°C (расплав, разл.). Газообразные продукты, удаляемые током газа, были проанализированы методом масс-спектрометрии, выявившим присутствие H_2O , CO_2 , $Pent_3N$ и небольших количеств других соединений, образующихся благодаря частичной окислительной деструкции катиона. Для всех тетраалкиламмонийных перренатов наблюдались только эндотермические эффекты разложения и лишь начиная с перрената тетрагептиламмония обнаружен экзотермический эффект, связанный с сокристаллизацией нитрат-иона. Характерный масс-спектр газообразных

продуктов термолитза перрената тетрагексиламмония приведен на рисунке 5. Кинетика изменения интенсивности основных пиков при термолитзе перренатов тетрапентиламмония во времени представлена на рисунке 6.

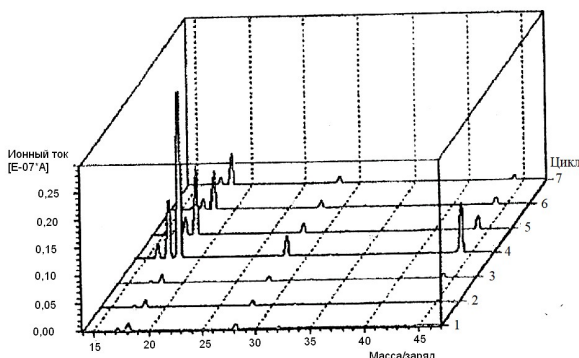


Рисунок 5 – 3D масс-спектр газообразных продуктов термолитза перрената тетрагексиламмония во времени (M = 44 (CO₂) и M = 18 (H₂O))

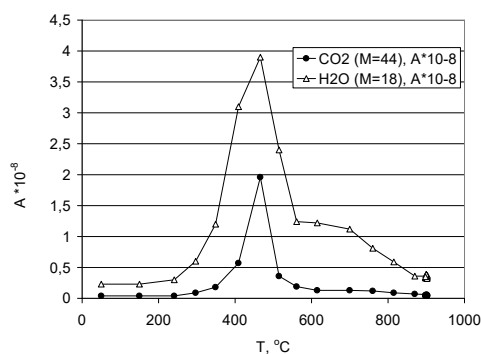


Рисунок 6 – Изменение интенсивности основных пиков газообразных продуктов термолитза перрената тетрапентиламмония во времени (M = 44 (CO₂) и M = 18 (H₂O))

В инертной атмосфере (аргон или гелий) (C₅H₁₁)₄NTcO₄ разлагается с образованием дефицитного по углероду карбида технеция, имеющего кубическую решетку с параметром a = 3,98 Å и состав TcC_{1-x} где 0,61 < x < 0,85 в зависимости от скорости продувки реактора инертным газом (рисунок 7).

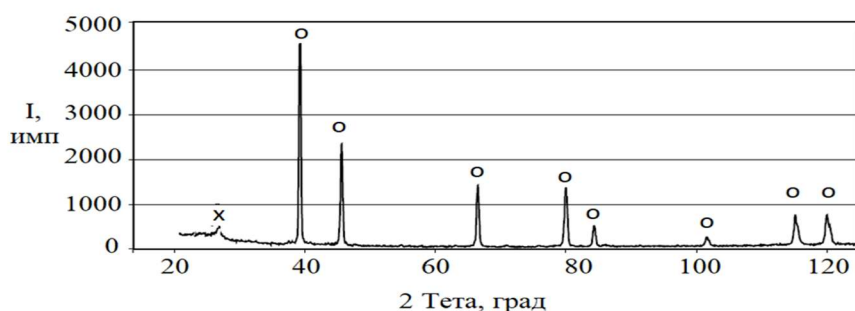


Рисунок 7 – Дифрактограмма продукта термолитза пертехнетата тетрапентиламмония в токе аргона, полученного при малых скоростях продувки аргоном (карбид технеция)

В смеси газов, содержащей 94% аргона и 6% водорода, (C₅H₁₁)₄NTcO₄ и (C₅H₁₁)₄NReO₄ термически разлагаются с образованием чистых металлов. Исследованы углеродсодержащие фазы металлического технеция, обнаружено образование метастабильной орторомбической модификации

металлического технеция, определен механизм образования карбида технеция. Обнаружено значительное увеличение удельного объема металлического технеция при включении в металл небольших примесей (1–2 вес. %) углерода, что имеет большое значение для предсказания поведения этих материалов при облучении нейтронами в атомном реакторе.

В дальнейшем предполагается сосредоточить усилия на исследовании углеродсодержащих фаз металлического технеция, механизма образования карбида технеция и на изучении их физико-химических свойств (микротвердость, удельный объем и др.) важных с точки зрения поведения этих материалов при облучении нейтронами в атомном реакторе.

Свойства пертехнетата тетрапропиламмония

В силу отсутствия стабильных изотопов у технеция, общепринятой мерой является моделирование основных процессов на стабильном аналоге технеция – рении. А также в связи с тем, что технециевые и рениевые соли для всех $(C_nH_{2n+1})_4NMeO_4$ (где Me = Tc, Re) изоструктурны, для предварительных исследований был использован Pr_4NReO_4 (Pr = C_3H_7). Было обнаружено, что соединение кристаллизуется в виде бесцветных призматических кристаллов в орторомбической сингонии, пространственная группа $Pna2_1$, $Z = 4$, $a = 13.169(2)$, $b = 12.311(2)$, $c = 10.107(1)$ Å; $R(F) = 0.0191$, $R_w(F^2) = 0.0461$. Кристаллическая структура Pr_4NReO_4 депонирована в Кембриджском центре кристаллографических данных за номером CCDC 904024. Расстояния Re-O составляют 1.677(12), 1.704(5), 1.719(4) и 1.739(11) Å. Каждый анион имеет четыре катиона – соседа с расстояниями Re...N от 5.06 до 5.34 Å.

Pr_4NTcO_4 изоструктурен рениевому аналогу и также кристаллизуется в виде бесцветных призматических кристаллов в орторомбической сингонии, пространственная группа $Pna2_1$, $Z = 4$, при 298.15 К параметры элементарной ячейки: $a = 13.22(4)$, $b = 12.35(3)$, $c = 10.13(4)$ Å. Произведение растворимости ПР (Pr_4NTcO_4) может быть рассчитано по уравнению 3.6:

$$ПР = \gamma_{\pm}^2 [Pr_4N^+][TcO_4^-] \quad (3.6)$$

и составляет $(6.19 \pm 0.50) \cdot 10^{-5}$ моль²/л² при температуре 298.15 К. Рекомендуемая энергия Гиббса растворения $[(C_3H_7)_4N]TcO_4$ в разбавленных растворах при 298.15 К составляет 24.0 ± 0.5 кДж/моль.

Для более концентрированных растворов ($I < 0.5$ моль/кг воды), произведение растворимости ПР (Pr_4NTcO_4) по расчетам составляет $(7.57 \pm 0.75) \cdot 10^{-5}$ моль²/л². Наиболее точные результаты в этом случае дает уравнение Дэвиса (3.4):

$$lg\gamma_{\pm} = -0,510|Z_+Z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (3.4)$$

Таблица 3 – Растворимость $[(C_3H_7)_4N]TcO_4$ и произведение растворимости как функция концентрации $[(C_3H_7)_4N^+]$ (расчет по уравнению Дэвиса)

Концентрация $[(C_3H_7)_4N^+]$, моль/л	$[TcO_4^-] \cdot 10^3$, моль/л	γ_{\pm}	ПР $\cdot 10^5$, моль ² /л ²	ΔG , кДж/моль
0.0087	8.7	0.907	6.19 ± 0.5	24.0 ± 0.5
0.014	6.0	0.879	6.48 ± 0.6	23.9 ± 0.5
0.0172	5.0	0.871	6.53 ± 0.6	23.9 ± 0.5
0.041	2.9	0.831	8.20 ± 0.8	23.3 ± 0.6
0.128	1.5	0.767	11.3 ± 0.7	-
0.182	1.20	0.750	12.3 ± 0.7	-
0.25	1.07	0.738	14.6 ± 0.8	-
0.49	0.87	0.733	22.9 ± 1.0	-
0.98	0.66	0.788	40.1 ± 2.0	-

Было выявлено, что растворимость Pr_4NTcO_4 фактически не зависит от ионной силы раствора при $I > 0.18$ моль/кг H_2O , но увеличивается с кислотностью раствора аналогично тому, что имеет место для исследованной ранее соли Vu_4NTcO_4 . При этом ионная сила складывается из пертехнетата калия и гидроксида тетрапропиламмония. Влияние кислотности на растворимость пертехнетатов тетраалкиламмония повышается с увеличением количества атомов углерода в цепочке.

Таким образом, при использовании Pr_4NOH с целью осаждения технеция из растворов переработанного ОЯТ было обнаружено, что выход технеция повысился в 3 раза по сравнению с KTcO_4 .

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что такое соединение, как пертехнетат тетрапропиламмония подходит для перевода технеция из хвостовых растворов переработанного ОЯТ в малорастворимую форму. Было показано, что при концентрации пропила-ионов выше 0.1 моль/л образуются ионные ассоциаты. Растворимости Pr_4NTcO_4 и Pr_4NReO_4 увеличиваются с ростом концентрации азотной кислоты в растворе. При выделении из раствора использование Pr_4NTcO_4 позволяет втрое повысить выход технеция по сравнению с использованием калиевой соли. Полученные данные о коэффициентах очистки Tc от ^{239}Pu и ^{106}Ru также позволяют судить о Pr_4NTcO_4 , как о перспективном осадителе для использования на стадии приготовления мишеней в технологии трансмутации технеция.

Свойства пертехнетата тетрабутиламмония

Следующим анализируемым осадителем был Bu_4NTcO_4 . Изучено изменение растворимости пертехнетата тетрабутиламмония в довольно узком температурном диапазоне ($18 \div 30^\circ\text{C}$). В ходе эксперимента были определены концентрации пертехнетат-ионов, которые в случае избытка катионов тетрабутиламмония соответствуют растворимостям, при различном содержании последних (таблица 4).

Таблица 4 – Значения концентрации пертехнетат-ионов при различных температурах при различном содержании ионов тетрабутиламмония

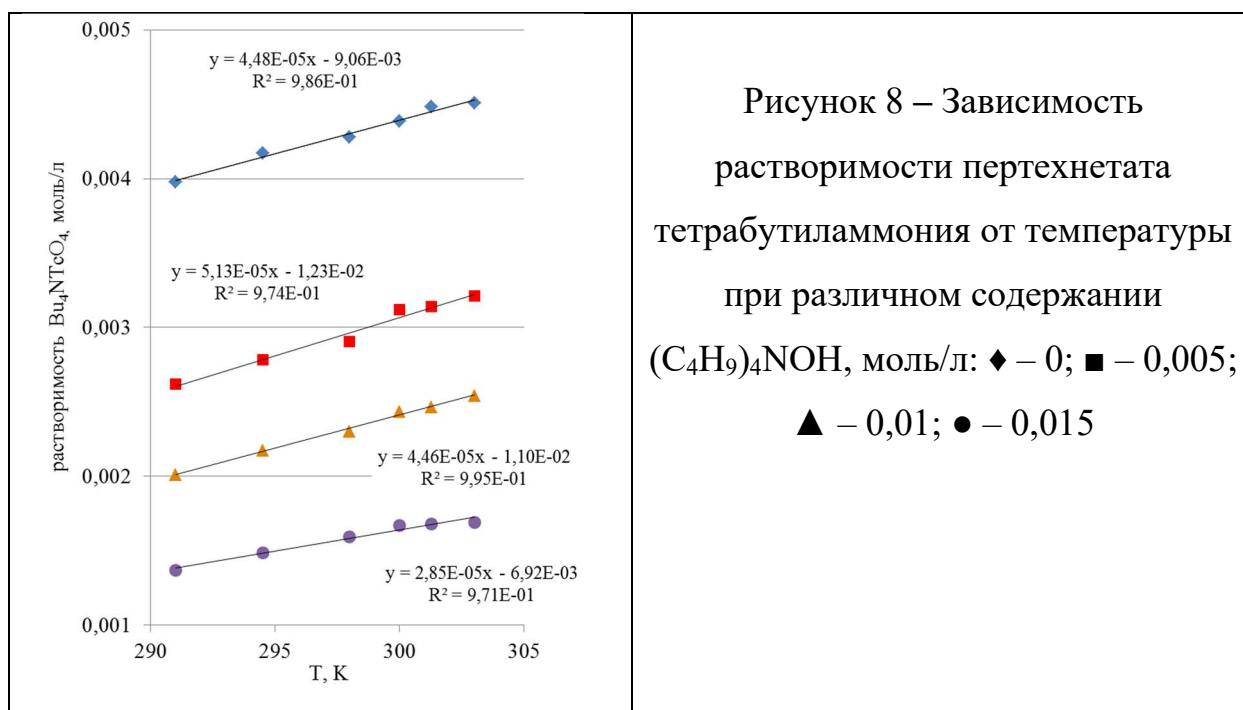
Т, К	Концентрация TcO_4^-			
	С(Bu_4NOH), моль/л			
	0	0.005	0.01	0.015
291	0.00398	0.00262	0.00201	0.00137
294.5	0.00417	0.00278	0.00217	0.00148
298	0.00428	0.00290	0.00230	0.00159

300	0.00439	0.00312	0.00244	0.00167
301	0.00451	0.00311	0.00247	0.00165
301.3	0.00456	0.00308	0.00242	0.00168
301.5	0.00439	0.00323	0.00251	0.00171
303	0.00451	0.00321	0.00254	0.00169

Для определения произведения растворимости использовали аналогичное (3.6) уравнение.

На основании полученных данных рассчитана растворимость технеция и на рисунке 18 наглядно представлены возрастающие зависимости растворимости пертехнетата тетрабутиламмония от температуры в диапазоне 291–303 К.

Значение произведения растворимости, рассчитанные при высоких концентрациях гидроксида тетрабутиламмония, немного отклоняются в большую сторону (таблица 5). Как и в случае с тетрапропиламмонием, это может быть вызвано образованием ассоциатов.



В таблице 6 обобщены литературные и экспериментальные данные о растворимости наиболее перспективных для выделения технеция из растворов пертехнетатов тетраалкиламмония

Таблица 5 – Значения произведений растворимости с учетом коэффициентов активности

Т, К	Произведение растворимости $(C_4H_9)_4NTcO_4$, $\cdot 10^5$ моль ² /л ²			
	C(Bu ₄ NOH), моль/л			
	0	0.005	0.01	0.015
291	1,38	1,65	1,92	1,72
294,5	1,51	1,79	2,10	1,87
298	1,59	1,89	2,24	2,02
300	1,66	2,09	2,39	2,13
301,3	1,73	2,10	2,43	2,14
303	1,75	2,17	2,51	2,15

Таблица 6 – Значения растворимости и произведения растворимости пертехнетатов тетраалкиламмония при 298 К

	Растворимость, моль/л	ПР
Pr ₄ NTcO ₄	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$(6,19 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$
Bu ₄ NTcO ₄	$4,28 \cdot 10^{-3}$	$(1,59 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$
Pent ₄ NTcO ₄	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$(6,40 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$

Следовательно, принимая во внимание низкие значения растворимости, Bu₄NTcO₄ также может быть использован для выделения технеция из раствора. Таким образом, для осаждения технеция из растворов с целью перевода его в металл или карбид и дальнейшей трансмутации рекомендуется использовать катионы тетрапропил-, тетрабутил- или тетрапентиламмония.

Поведение Tc(VII) в растворах серной кислоты

Для того чтобы лучше понять молекулярную структуру соединения “NTcO₄” в растворах серной кислоты проведены измерения тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) раствора KTcO₄ в 12 моль/л H₂SO₄. В результате этих исследований обнаружено, что энергия на крае поглощения (21058.2 эВ) соответствует Tc(VII). В электронном спектре имелся

пограничный пик, соответствующий электронному переходу $1s \rightarrow 4d$. Этот переход запрещен в комплексах с инверсионной симметрией. и исследуемое соединение, очевидно, не имеет инверсионного центра. Дальнейший анализ исключил возможность образования комплексов Tc_2O_7 , а также сульфатных комплексов технеция. Чтобы определить геометрию комплекса, были испытаны различные модели с короткими и длинными кислородными расстояниями. Все наилучшие модели имеют три коротких концевых связи атома технеция с атомом кислорода. Модель, использованная для интерпретации спектра EXAFS, основана на структуре рениевой кислоты, $Re_2O_7(H_2O)_2$, которая является ассиметричным димером, состоящим из тетраэдрической группировки ReO_4 с тремя концевыми оксо-лигандами, присоединенными мостиковым атомом кислорода к искаженному октаэдрическому атому рения с тремя концевыми оксо-лигандами и двумя водными лигандами. Тетраэдрическая часть была замещена протоном, в результате чего конечной моделью стала группировка с шестикоординированным центром рения $HReO_3(H_2O)_2$. Параметры наилучшей аппроксимации очень схожи параметрами с модельного комплекса. Таким образом, формула исследуемого соединения – $TcO_3(OH)(H_2O)_2$ (рисунок 9).

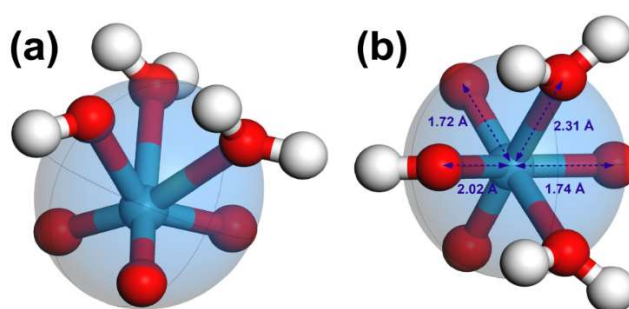


Рисунок 9 – Рассчитанная равновесная структура $TcO_3(OH)(H_2O)_2$. (a) вид сбоку, (b) вид сверху. Tc – голубой; O – красный; H – белый

Можно утверждать, что в растворах серной кислоты с концентрацией 7 моль/л и выше технециевая кислота существует в форме $TcO_3(OH)(H_2O)_2$. Важно также отметить, что при концентрации серной кислоты 13–15 моль/л на УФ-видимых спектрах наблюдается появление дополнительного пика

при 487 нм. Вероятно, его появление связано с образованием внешнесферных комплексов $TcO_3(OH)(H_2O)_2$ с сульфат- и гидросульфат-ионами, а также продуктами процессов диссоциации и ассоциации, протекающих в серной кислоте при этих концентрациях.

Поведение Tc(VII) в растворах хлорной кислоты

Электронное окружение сольватированного пертехнетат-иона сильнее реагирует на присутствие хлорной кислоты, чем серной и азотной. Это можно объяснить тем, что степень диссоциации хлорной кислоты во всем изученном диапазоне концентраций значительно выше, чем у серной и азотной кислот. Положительный химический сдвиг появляется при концентрации хлорной кислоты ≈ 9 моль/л. Зависимости хим. сдвига от концентрации серной и хлорной кислот обе выходят на плато в районе концентраций кислоты 12 моль/л, но значение химического сдвига в $HClO_4$ значительно ниже ($\delta(13$ моль/л $HClO_4) \approx \delta(10$ моль/л $H_2SO_4) \approx 230$ м.д.). Изменения Tc(VII) в растворах $HClO_4$ с ростом концентрации кислоты происходят медленнее, чем в растворах H_2SO_4 . Полного перехода тетраэдрического иона TcO_4^- в октаэдрическую форму $TcO_3(OH)(H_2O)_2$ в растворах $HClO_4$ не происходит даже при максимальной концентрации кислоты. При образовании «HTcO₄» важна не только концентрация ионов водорода, но и степень их гидратации ($H_3O^+ \cdot nH_2O$). В конечной октаэдрической $TcO_3(OH)(H_2O)_2$ присутствуют две молекулы воды. Более высокая степень превращения $TcO_4^- \rightarrow TcO_3(OH)(H_2O)_2$ в растворах H_2SO_4 связана с большей долей протонов в форме $H_5O_2^+$ в этих растворах, чем в растворах $HClO_4$. Учесть влияние конкретной кислоты на степень превращения $TcO_4^- \rightarrow TcO_3(OH)(H_2O)_2$ можно с помощью использования параметра Гаммета H_0 .

Раствор $KTcO_4$ (0.02 M) в 11.6 M $HClO_4$ был также проанализирован с помощью EXAFS. Экспериментальные данные показывают, что в присутствии $HClO_4$, как и в случае H_2SO_4 , семивалентный технеций присутствует в двух формах: TcO_4^- и «HTcO₄». Форма $Tc_2O_7 \cdot 2H_2O$ не была обнаружена в наших

экспериментальных условиях. Наилучшие результаты сходимости показала форма $TcO_3(OH)(H_2O)_2$, ранее полученная в растворах серной кислоты (п. 3.7.3). Из-за того, что $HTcO_4$ и TcO_4^- обладают разными зарядами и структурой, логично ждать от них и разного физико-химического поведения. Присутствие $HTcO_4$ в концентрированных H_2SO_4 и $HClO_4$ является причиной летучести Tc-VII. Испарение технеция должно следовать за образованием $HTcO_4$ и в значительной мере иметь место выше 7 моль/л H_2SO_4 и 8 моль/л $HClO_4$.

Методом ЯМР исследовали растворы 0.02 моль/л TcO_4^- в присутствии перхлората натрия с концентрацией от 0.5 до 6 моль/л. Результаты, представленные на рисунке 10, показывают, что присутствие перхлората натрия в отсутствие хлорной кислоты также вызывает отрицательный химический сдвиг ^{99}Tc , который может быть аппроксимирован линейным уравнением $\delta(^{99}Tc) = -1.596 \cdot [NaClO_4] + 1.0535$ с параметром $R^2 = 0.999$. В данной области концентраций присутствие сильного электролита влияет на координационное окружение атома семивалентного технеция.

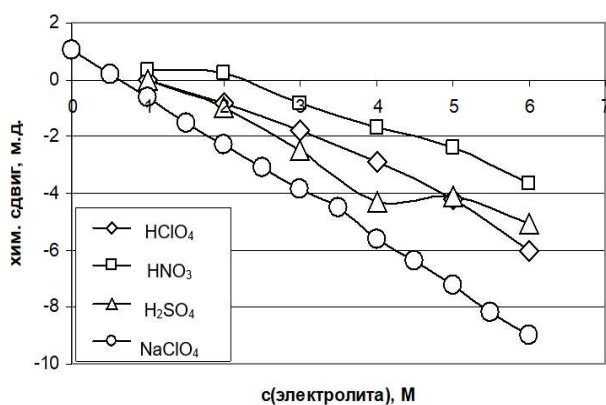


Рисунок 10 – Хим. сдвиг Tc-99 водного раствора $KTcO_4$ в зависимости от концентрации электролита

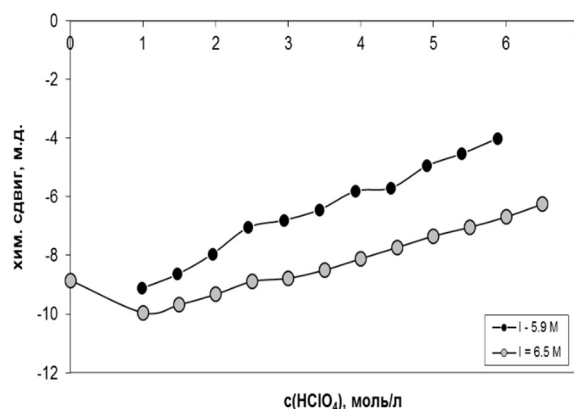


Рисунок 11 – Хим. сдвиг водного раствора $KTcO_4$ в зависимости от концентрации $HClO_4$ при постоянной ионной силе

Чтобы разграничить влияние присутствия сильных электролитов как таковых и кислотно-основных взаимодействий, были проведены две серии экспериментов при постоянной ионной силе. Методом ЯМР исследовали растворы 0.02 моль/л TcO_4^- в присутствии смеси перхлората натрия и хлорной кислоты различных соотношений, сохраняющих постоянную суммарную ионную силу раствора (5,9 моль/л и 6,5 моль/л). С ростом концентрации кислоты, химический сдвиг отклоняется в положительную область, преодолевая отклонение в область отрицательную, обусловленное влиянием ионной силы (рисунок 11). При этом, чем больше ионная сила, тем более отрицательно значение химического сдвига. Все это дает основания предполагать, что первоначальный химический сдвиг в отрицательную область связан с нарушением структуры воды из-за изменения ионной силы и ее поляризующим действием на ион TcO_4^- . При этом ион TcO_4^- сохраняет тетраэдрическую конфигурацию, но тетраэдры TcO_4^- претерпевают некоторое искажение, что и отражается на ЯМР-спектрах. Степень этого искажения пропорциональна концентрации кислоты, что отражается на величине химического сдвига, но новых химических форм в этих условиях не образуется. Важно отметить, что, судя по всему, поляризация молекул воды анионами (например, ClO_4^- , а также, по-видимому, SO_4^{2-} и NO_3^-) и взаимодействие пертехнетат-ионов с протонами кислот и ионами гидроксония представляют собой два не связанных параллельных процесса.

Поведение Tc(VII) в растворах азотной кислоты

Во всем диапазоне концентраций азотной кислоты химический сдвиг ^{99}Tc отрицателен. Линейная корреляция между химическим сдвигом и концентрацией азотной кислоты может быть выражена следующим уравнением: $\delta(^{99}Tc) = -0.968 \cdot [HNO_3] + 2.183$ ($R^2 = 0.998$). Можно предположить, что такое поведение Tc(VII) в данных условиях связано с более низкой степенью диссоциации азотной кислоты при высоких концентрациях по сравнению с серной и хлорной. Вероятно, также, что в системе $KTcO_4$ –

$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ изменение структуры воды вносит более значительный вклад, чем взаимодействие пертехнетат-иона с протонами.

Исследование искусственных рецепторов на пертехнетат и перренат методом спектрофотометрического титрования

Разработка искусственных рецепторов на пертехнетат и перренат анионы является актуальной задачей аналитической химии и технологии разделений этих элементов в связи с потенциалом создания сенсоров и селективных экстрактантов.

В нашей совместной работе с Е. А. Катаевым и Г. Колесниковым предложен и реализован на практике новый подход к дизайну селективных анионных рецепторов, основанный на анализе геометрии первой сольватной оболочки аниона, с последующей сборкой строительных молекулярных блоков методами темплатного синтеза.

Полученные данные полностью подтвердили возможность связывания пертехнетата и перрената новыми химическими рецепторами, синтезированными в работе Катаева и др. методом темплатного синтеза.

Результаты данного исследования искусственных рецепторов на пертехнетат и перренат методом спектрофотометрического титрования были опубликованы в нашей совместной работе с Катаевым, Колесниковым и др.

Использование ЯМР – титрования для решения аналогичного вопроса при описании водородного и галогенного связывания описано нами совместно с Рави, Ощепковым и Катаевым.

В главе 4 описаны способы получения, строения и свойства новых галогенидных комплексов технеция с тетраалкиламмонийными катионами $((\text{R}_4\text{N})_2\text{TcX}_6$, где $\text{X} = \text{Hal}$, R_4N^+ , где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$), кластерных хлоридов технеция $([(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{TcCl}_6$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_6\text{-Cl}_6\text{-}\mu\text{Cl}_6]$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Tc}_6\text{-Cl}_6\text{-}\mu\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$). Были так же исследованы референсные ЭКЗАФС спектры галогенидов технеция. Обработка краевого K_3 -взвешенного EXAFS спектра и соответствующий Фурье-образ для образца стандартного галогенида

Tc(IV) (Me₄N)₂TcBr₆ (рисунок 12) дали следующие структурные параметры EXAFS: Tc-Br N = 5,8(2); R = 2,51(2) Å; $\sigma^2 = 0,0040 \text{ \AA}^2$; $\Delta E_0 = -16,9(5) \text{ эВ}$.

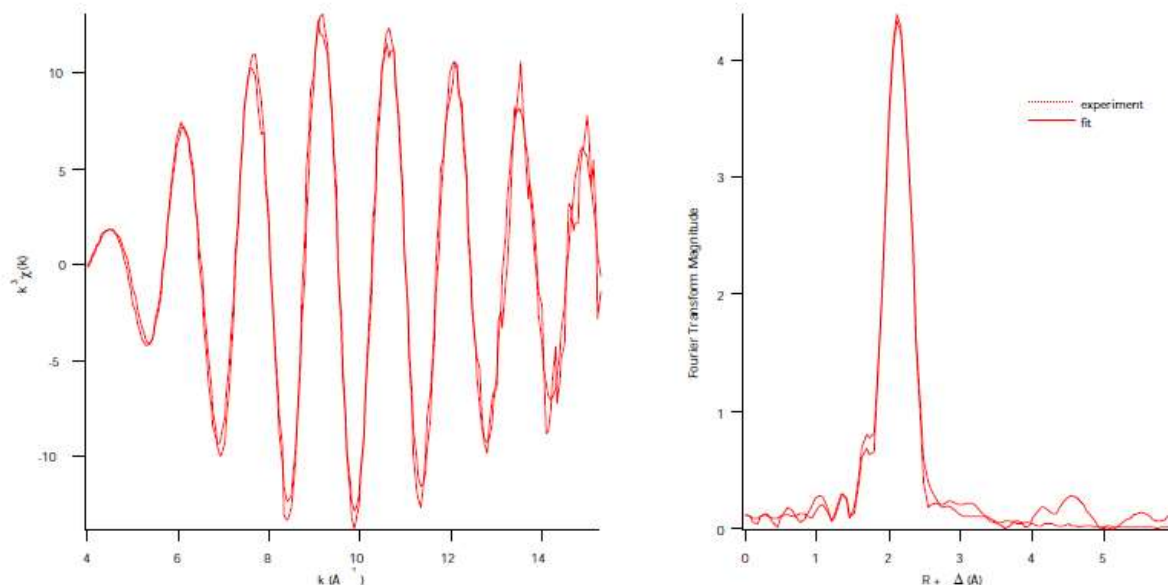


Рисунок 12 – Tc K-край k^3 -взвешенного EXAFS спектра и соответствующее Фурье преобразование образца (Me₄N)₂TcBr₆: Структурные параметры EXAFS: Tc-Br N = 5.8(2), R = 2.51(2) Å, $\sigma^2 = 0.0040 \text{ \AA}^2$, $\Delta E_0 = -16.9(5) \text{ эВ}$

Шесть атомов галогенидов и найденное расстояние хорошо соответствуют тем же параметрам, известным для подобных соединений по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Таким образом продемонстрирована принципиальная возможность определения химических форм Tc(IV) в солевых расплавах, и необходимость дополнительных исследований более восстановленных форм Tc.

Глава 5 подробно описывает проведенное исследование термических свойств и механизма термического разложения соединений технеция, марганца, рения с тетраалкиламмониевыми катионами и их применение для получения металлического технеция и карбида технеция.

В соединениях технеция (CH₃)₄N₂TcO₄, [(CH₃)₄N]₂[Tc₆Cl₆μCl₆], [(CH₃)₄N]₃[Tc₆Cl₆μCl₆]Cl₂, [(CH₃)₄N]₂TcBr₆, [(CH₃)₄N]₂TcI₆, [(C₂H₅)₄N]₂TcCl₆, [(C₂H₅)₄N]₂Tc₂Cl₆ и в соединениях рения (CH₃)₄NReO₄, [(C₂H₅)₄N]₂ReCl₈

никаких термических эффектов вплоть до температур, при которых эти соединения разлагаются не обнаружено.

Термическая устойчивость пертехнетатов тетраалкиламмония не превышает 300°C, причем при длительном хранении образцов она снижается в еще большей степени, особенно в случае пертехнетата тетраметиламмония. Поскольку аналогичные рениевые соли не снижают термической устойчивости при хранении, падение устойчивости пертехнетатов следует отнести за счет авторадииолиза. Единственным экспериментально обнаруженным первичным твердым продуктом восстановления пертехнетат-иона является высокодисперсный металлический технеций. Чистота получаемого металлического технеция находится в зависимости от таких макрокинетических параметров, как скорость нагрева образца, скорость продувки системы инертным газом, а также от влажности образца.

Получение металлического технеция, соответствующего требованиям действующих технических условий (включающих требование к химической чистоте не менее 99%), с использованием безводородного метода предполагает надежно обоснованный выбор условий разложения.

Дериватографическое исследование подтвердило отсутствие кристаллогидратов у исследованных галогенидных комплексов технеция(IV) и хлоридных кластеров технеция(I–II) с тетраалкиламмониевыми катионами.

Температурные пределы термической устойчивости гексагалогенотехнетатов(IV) с тетраалкиламмониевыми катионами от 30°C до 70°C выше пределов термической устойчивости соответствующих пертехнетатов. Температура разложения соли снижается с ростом длины алкильного заместителя в ряду $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcHal}_6 > [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{TcHal}_6 > [(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{TcHal}_6$. Термическая устойчивость полиядерных галогенидных кластеров технеция незначительно отличается от гексагалогенотехнетатов(IV) и определяется в основном термической устойчивостью катиона.

В главе 6 рассмотрены реакции технеция с пероксидом водорода. Проведенное исследование реакции технеция(IV) с пероксидом водорода в

безводной серной кислоте на основе спектрофотометрического анализа позволило впервые обнаружить образование промежуточных неустойчивых пероксидных форм технеция, установить их спектральные характеристики, найти условия из временной стабилизации и оценить кинетические параметры реакций образования и распада.

Кинетика образования и физико-химические свойства сульфида технеция-99 в процессах его иммобилизации описана в **главе 7**. Согласно полученным данным, образование сульфида Tc идет в несколько стадий: стадия инициации, стадия реакции, стадия осадкообразования. В зависимости от ионной силы раствора, образующийся осадок может стабильно находиться в коллоидном состоянии в течение длительного времени. Получена зависимость скорости реакции от температуры. Ориентировочное значение $E_a = 182.21$ кДж/моль. На основе анализа кинетических кривых установлено, что:

- вне зависимости от pH, реакция протекает по 0 порядку;
- увеличение pH приводит к сокращению индукционного периода и увеличению скорости реакции. Зависимость константы скорости реакции от pH в диапазоне 8.5–11 описывается уравнением: $k = 3.96 \cdot 10^{-8} \times 10^{-2.47 \cdot (pH - 11)}$ (при 20°C);
- энергия активации может изменяться, в зависимости от pH, что, возможно, связано с изменением механизма реакции за счет изменения заряда при переходе от дигидросульфида к гидросульфиду и, выше pH 11, к дисульфиду. Резкое изменение наблюдается в диапазоне pH 9–9.5 и 10.5–11.

Исследование изменения размера частиц было проведено путем анализа изменения распределения образовавшихся частиц сульфида технеция по размерам на основании данных фотонно-корреляционной спектроскопии. Размер образующихся частиц может варьировать в широком диапазоне значений – от 0.02 до 12 мкм. Рост размеров частиц (рисунки 13, 14), активно продолжается сразу после их образования ($r_{cp} = 0.0543$ мкм/мин), причем

скорость роста имеющихся зародышей превышает скорость образования новых центров кристаллизации ($r_{cp} = 0.0179$ мкм/мин). При температуре 20°C рост частиц прекращается по достижении частицами размера приблизительно 270 нм, после этого, вероятно, начинается стадия коагуляции и выпадения осадка.

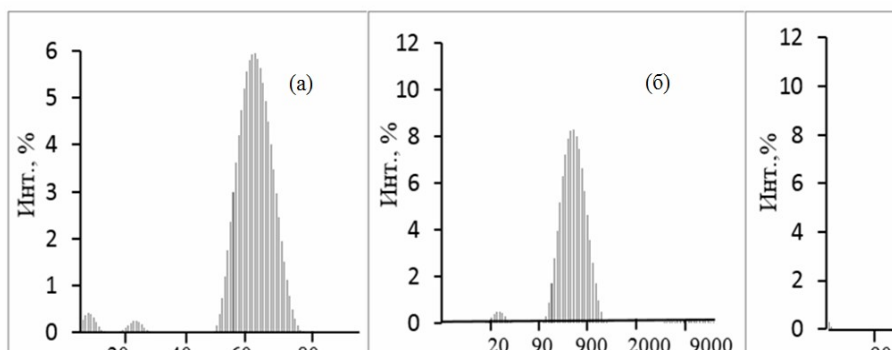


Рисунок 13 – Спектры распределения размера частиц сульфида технеция при динамическом рассеивании света в процессе образования через: а – 0, б – 45, в – 72 мин $C(Tc) = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(S^{2-}) = 0.1$ моль/л в среде 3 моль/л NaCl при $t = 20^\circ C$, pH 12.5

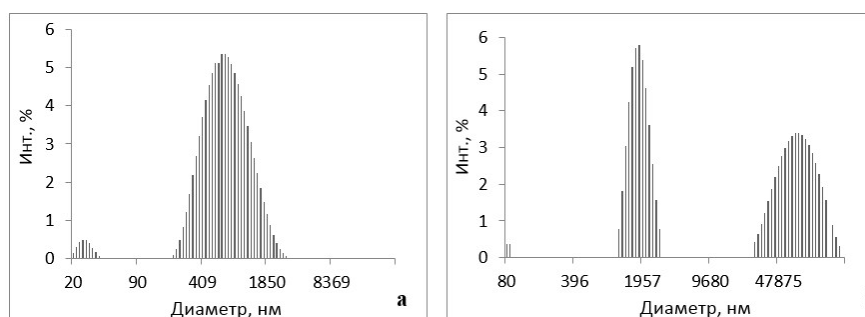


Рисунок 14 – Спектры распределения размера частиц сульфида технеция при динамическом рассеивании света после протекания процесса коллоидообразования в растворах: а) Na_2S в дистиллированной воде; б) в буферном растворе, 5 моль/л NH_4Cl , $C(Tc) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(S^{2-}) = 0.1$ моль/л, $t = 25^\circ C$, pH 12.5. После протекания процесса коллоидообразования

Увеличение температуры приводило к росту размеров образующихся частиц и одновременно – к увеличению полидисперсности образующейся твердой фазы.

Корректно описать изменение растворимости сульфида технеция от содержания ионов сульфида в растворе и рассчитать истинную величину его растворимости можно лишь с применением ультрамикрофльтрации. При

концентрации сульфид-ионов 0.02–0.05 моль/л образующийся сульфид технеция оказывается неустойчивым и разлагается, о чем свидетельствует увеличение концентрации технеция в растворе. При этом увеличение концентрации сульфида натрия в растворе приводит к снижению растворимости сульфида технеция $[Tc_3(\mu^3-S)(\mu^2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$.

В главе 8 исследована кинетическая возможность реализации процесса селективного восстановления примесных продуктов деления. В данном разделе работы изучено влияние концентрации технеция на кинетику его восстановления при экстракции из модельного раствора 0.5 моль/л U в 2–4 моль/л HNO_3 в присутствии восстанавливающего раствора ($Fe^{II} + N_2H_4 + HNO_3$). Установлено, что при снижении концентрации Tc увеличивается индукционный период восстановления с 30 до 120 минут при изменении концентрации от 10^{-5} до 10^{-7} моль/л. При этом показано, что эффективность экстракции U в исследованных условиях практически не изменяется.

Влияние кислотности на стабилизацию комплекса технеция(V)

При варьировании кислотности раствора от 0.1 моль/л до 6.22 моль/л при постоянных концентрациях технеция и тория, равных 2.17 и 3.32 ммоль/л соответственно и заданной начальной концентрации восстановителя – гидразин-нитрата, $[N_2H_5NO_3] = 0.255$ моль/л наблюдается сложное поведение технеция: при кислотности ниже 1 моль/л это объясняется изменениями механизма реакции и наложением реакций частичного гидролиза (рис. 15).

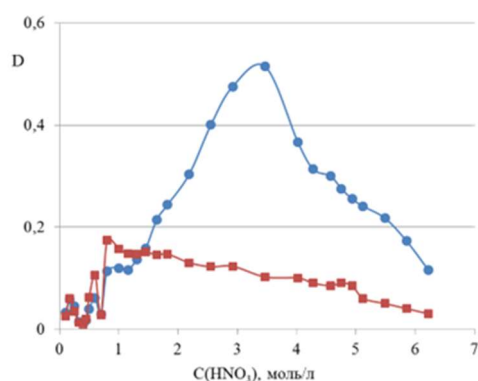


Рисунок 15 – Зависимость поглощения растворов, содержащих Tc(IV) при 400 нм / -●- / и Tc(V) при 475 нм / -■- / от кислотности раствора спустя 2 часа от начала реакции

Оценка влияния примесей актинидов (нептуния и тория) на процесс восстановления / комплексообразования технеция проведена по изменениям спектра поглощения Np(V) при протекании реакции восстановления $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$ гидразином в HNO_3 в присутствии Tc (рисунок 16). В отсутствие Tc восстановление Np(V) гидразином протекает настолько медленно и незначительно, что в пределах времени нашего эксперимента и при данных условиях, им можно пренебречь.

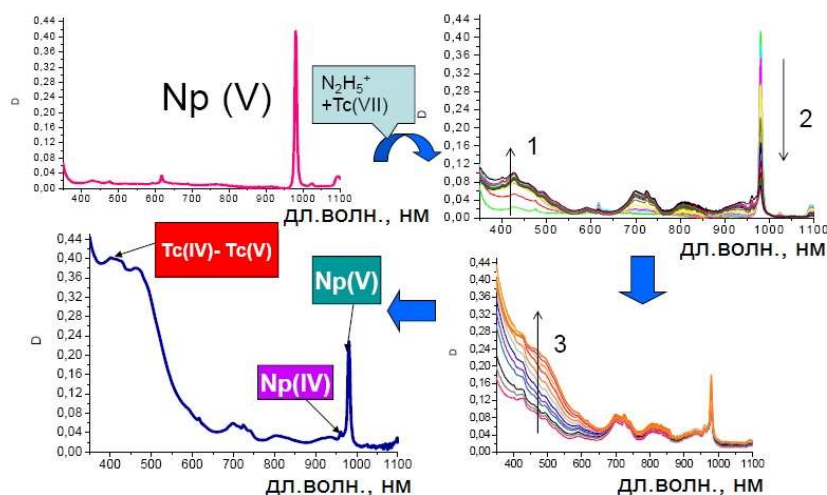


Рисунок 16 – Восстановление $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$ гидразином в HNO_3 в присутствии Tc : $C(\text{Np}) = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{Tc}) = 1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C(\text{HNO}_3) = 1,67$ моль/л, $C(\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3) = 0,3$ моль/л, $t = 45^\circ\text{C}$

Анализ полученных результатов показал наличие индукционного периода у реакции восстановления Np и Tc , связанного с образованием в системе реакционноспособных промежуточных форм $\text{Tc} - \text{Tc(VI)}$, Tc(V) , Tc(IV) . По данным работы эта переходная форма является комплексом Tc(V) с гидразином, а по данным Колтунова - Tc(IV) , однако, по мнению экспертной комиссии, возглавляемой Дж. Рардом, ни та, ни другая форма не является окончательно доказанной. Из рисунка 17 видно, что, как и в случае отсутствия тория(IV) в исследуемой системе, схема превращений различных химических форм технеция остается неизменной. Исходный семивалентный технеций восстанавливается до четырехвалентного, который затем через промежуточную форму (X) окисляется до пятивалентного. Наиболее вероятно, что промежуточный комплекс Tc(X) представляет собой смешанновалентное соединение, содержащее Tc(IV) и Tc(V) .

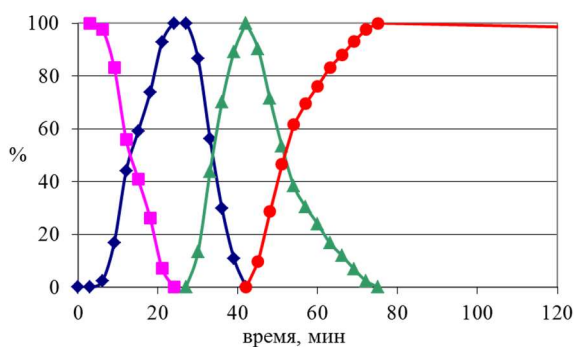


Рисунок 17 – Изменение содержания различных валентных форм технеция во времени (■ – технеций(VII); ◆ – технеций(IV); ▲ – технеций(X); ● – технеций(V)). $[Tc] = 1.14 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Th] = 3.32 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[HNO_3] = 1,5$ моль/л, $[N_2H_5NO_3] = 0.255$ моль/л, $t = 55 \pm 1^\circ C$

Необходимо отметить, что при прочих одинаковых условиях комплекс технеция(V), полученный в реакции с торием, стабильнее аналогичного продукта, полученного в его отсутствие.

В системе технеций - торий – гидразин – азотная кислота наблюдаются повышенные значения поглощения при соотношениях $Tc:Th = 1.5$ и 2.2 спустя 6 и 11 суток с начала реакции соответственно, что схоже с результатами, полученными для аналогичной системы с цирконием вместо тория, где соотношение точно равно двум спустя 2 суток. Таким образом, соотношение между технецием и торием, соответствующее максимальному накоплению комплекса, содержащего технеций(V), зависит от времени с начала реакции.

При постоянном поддержании температуры на уровне $58-60^\circ C$ комплекс технеция(V) с максимумом поглощения при 470 нм практически полностью разрушается на 5-ые сутки, окисляясь до семивалентного состояния.

Время жизни комплекса, содержащего технеций(V), при комнатной температуре гораздо больше и составляет несколько недель. Аналогичное поведение характерно и для четырехвалентного технеция (рисунок 19).

Из анализа этих двух графиков (рисунки 18,19) следует, что скорости разложения $Tc(IV)$ и $Tc(V)$ примерно одинаковы. Необходимо отметить, что контроль распределяемого Tc в равновесных фазах осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС). Полученные значения концентрации примеси – Tc статистически значимо превышают предел обнаружения Tc методом ИСП-МС, составляющий $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

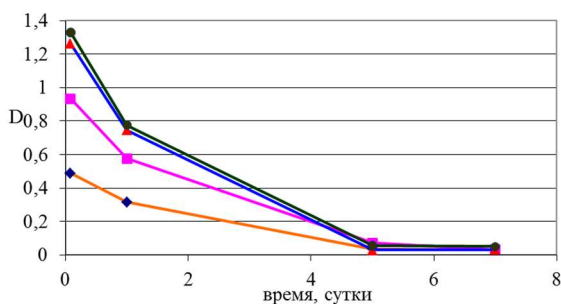


Рисунок 18 – Зависимость поглощения от времени для раствора, содержащего Tc(V) при 470 нм, $[\text{HNO}_3] = 1.5$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3] = 0.255$ моль/л, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 2:1 = (6.64:3.32) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-◆-/, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 3:1 = (9.96:3.32) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-■-/, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 4:1 = (13.28:3.32) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-▲-/, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 2:1 = (13.28:6.64) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-●-/

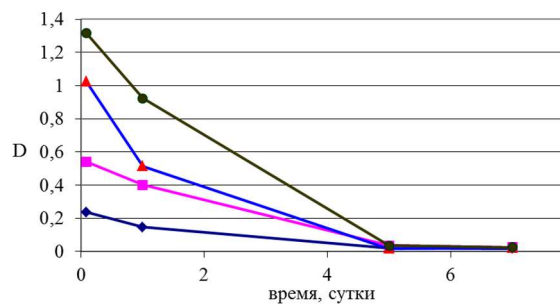


Рисунок 19 – Зависимость поглощения от времени для раствора, содержащего Tc(IV) при 400 нм, $[\text{HNO}_3] = 1.5$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3] = 0.255$ моль/л, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 2:1 = (6.64:3.32) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-◆-/, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 3:1 = (9.96:3.32) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-■-/, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 4:1 = (13.28:3.32) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-▲-/, $[\text{Tc}]:[\text{Th}] = 2:1 = (13.28:6.64) \cdot 10^{-3}$ моль/л/-●-/

В главе 9 описан синтез, кристаллическое и электронное строение и свойства первого полиоксометаллата технеция (VII–V) (I). Соединение (1) обладает структурой, относящейся к триклинной пространственной группе P-1 (при 100 К $a = 11.1743(6)$ Å; $b = 12.8839(6)$ Å; $c = 14.0661(6)$ Å; $\alpha = 71.128(2)^\circ$; $\beta = 69.015(2)^\circ$; $\gamma = 74.340(2)^\circ$). Число формульных единиц $Z = 1$. Элементарная ячейка соединения (1) содержит один centrosymmetric полианион $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ (рисунок 20 (А)), ионы гидроксония и молекулы кристаллизационной воды. Пример упаковки решетки соединения (1) размером 3x3 элементарные ячейки показан на рисунке 31(В). Полианион $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ является первым полианионным соединением Tc, описанным в литературе. Такой полианион состоит из плоского квадратного центрального кольца Tc_4O_4 , монодентатно координированного со звеньями TcO_4 .

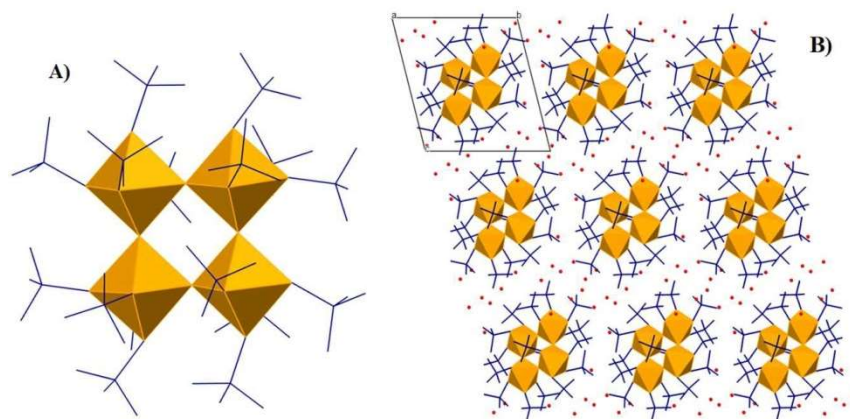
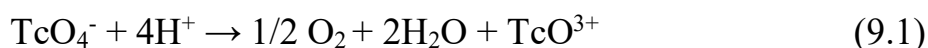


Рисунок 20 – А) – Модель структуры аниона $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$: звенья TcO_6 представлены в виде оранжевых октаэдров, а звенья TcO_4 – в виде синих палочек; В) – Схема упаковки решетки (3x3 ячейки) соединения (1), вид по оси a . Звенья TcO_6 представлены в виде оранжевых октаэдров, а звенья TcO_4 – в виде синих палочек. Черными линиями обведена элементарная ячейка, красным цветом обозначены атомы О воды и молекулы гидроксония

По сведениям, которыми располагает автор данной работы, $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ является первым полианионом переходного металла с подобной геометрией. $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ относится к редкому семейству соединений, а именно к восстановленным изополианионам.

Характеристика красного раствора технеция и механизм образования такого раствора

Образование $\text{Tc}(5+)$ из HTcO_4 происходит из-за восстановительного разложения аниона TcO_4^- , вызываемого бета-распадом ^{99}Tc . Поскольку большинство молекул $\text{Tc}(5+)$ содержат звено TcO^{3+} , следует ожидать, что частицы $\text{Tc}(5+)$, полученные после разложения TcO_4^- , также будут содержать звено TcO^{3+} . Механизм образования TcO^{3+} в результате восстановительного разложения TcO_4^- представлен в уравнении 9.1. Анализ уравнения 9.1 показывает, что к образованию частиц TcO^{3+} приводит увеличение кислотности.



При использовании XANES- и EXAFS-спектроскопии расчетные и экспериментальные спектры изучаемых соединений практически полностью

согласуются между собой. Но с точки зрения рентгеновской абсорбционной спектроскопии кристаллическая структура соединения (1) слишком похожа на структуру $[\text{TcO}_4]^-$. Таким образом, использование метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии не позволяет определить механизм образования соединения (1) в растворе.

Глава 10 посвящена утилизации технеция с гидроксидами переходных металлов и выщелачивание из полученных копреципитатов.

Для проверки возможных причин относительно высоких остаточных концентраций технеция в пятках шлама из емкостей 17 и 20 на площадке Саванна-Ривер был разработан комплекс соосаждений и испытания на выщелачивание проводились с использованием $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, для моделирования поведения железа в качестве имитатора компонента бурого шлама и NaOH или $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и HNO_3 в качестве фильтратов. Для моделирования поведения марганца изначально предполагалось образование MnO_2 , и $\text{Mn}(\text{OH})_2$, однако по результатам данного исследования модельный носитель был модифицирован, так как было продемонстрировано, что в щелочных условиях образуется Mn_2O_3 и MnOOH . Целью настоящей работы было собрать данные о возможности, степени и особенностях поглощения $\text{Tc}(\text{IV})$ гидроксидами и гидроокислами d-элементов в щелочных средах, а также определить устойчивость образующихся при этом осадков к выщелачиванию, т.е. важно для понимания распределения и поведения технеция в радиоактивных пульпах отходов из щелочных резервуаров РАО.

Переходные металлы, присутствующие в радиоактивных щелочах, легко образуют смешанные гидроксиды или стехиометрические соединения. Однако история формирования моделируемого шлама была достаточно сложной, и было обнаружено, что уровни некоторых элементов (Fe , Mn , Pb , Ba , Ag и др.) в некоторых резервуарах противоречат прогнозируемым значениям (см., например, довольно разные запасы химических веществ в резервуарах 20 и 17 в d'Entremont, 1996 и d'Entremont, 1997, а также в резервуарах 38Н и 43Н в Hobbs, 1996).

Так как, вполне возможно, что условия осаждения (особенно концентрации некоторых переходных металлов и восстанавливающих/окисляющих соединений) резко менялись во время наполнения резервуара при эксплуатации, то необходимо было изучать не только одновременно все компоненты, входящие в состав ВАО, но и исследовать возможную роль каждого компонента в отдельности. Условия равновесия ликер/шлам/соляной осадок в самих баках могут претерпевать важные изменения при заливке Т-воды или растворов разного рода. При соосаждении технеция с различными гидроксидами молярное отношение Тс/металл обычно довольно низкое, объемные свойства твердых фаз определяются макрокомпонентом. Механизм соосаждения обычно остается неизвестным.

В сильнощелочных условиях, характерных для изучаемых резервуаров СРС, Fe(III), Cr(III) и особенно Al(III) амфотерны и, следовательно, могут реагировать с различными гидроксидами металлов. Напротив, образование технеция в щелочном растворе в восстановительных условиях является довольно неопределенным (Rard, 1999). Нельзя исключить, что водный оксид Тс(IV) мог взаимодействовать с гидроксидами Fe(III) или Cr(III), несмотря на их низкую растворимость, особенно из-за высокой склонности технеция к образованию коллоидных частиц (Sekine, 1999). Важно было также определить поведение технеция при старении в резервуарных стоках, особенно влияние старения осадка на его устойчивость к выщелачиванию.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы 28 новых соединений и проведено систематическое исследование еще 39 известных ранее соединений технеция и рения, относящихся к группам тетраоксометаллатов, сульфидов, галогенидов, карбоксилатов и полиаминокарбоксилатов, представляющие интерес для выделения Тс из растворов процесса ПУРЕКС и оценки поведения технеция в радиоактивных отходах различного типа. Изучены строение, термодинамические свойства и

методы конверсии соединений в гексагональный и кубический металлический Tc. Определены термические эффекты, скрытые теплоты плавления и энтропии полиморфных переходов для 17 соединений технеция, марганца и рения. Определены значения стандартных термодинамических величин для растворимости пертехнетата тетрабутиламмония:

$$\Delta_{\text{раст}} H^{\circ}_{298}((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4, \text{ крист}) = (14.88 \pm 0.35) \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{раст}} G^{\circ}_{298}((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4, \text{ крист}) = (27.38 \pm 0.45) \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{раст}} S^{\circ}_{298}((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4, \text{ крист}) = (-42,0 \pm 0,7) \text{ Дж/моль}\cdot\text{K},$$

также константы ассоциации и другие характеристики для 23 соединений технеция.

2. Для получения матриц для долговременного хранения и трансмутации в стабильный рутений-100 изучено осаждение пертехнетатов и их конверсия в металл и малоуглеродистый карбид технеция Tc₆C. Найдено, что ряд пертехнетатов тетраалкиламмония обладает оптимальным сочетанием свойств (растворимость, коэффициенты очистки, легкость конверсии в металл/карбид) для использования в процессе выделения Tc из РАО и трансмутации в стабильный рутений.

3. Обнаружено явление трансформации пертехнетат-ионов в сильноокислых растворах, приводящее к образованию октаэдрической формы Tc(VII) в растворе - TcO₃(OH)(H₂O)₂, позволившее интерпретировать аномалии термодинамических зависимостей свойств соединений Tc(VII) в растворах кислот и дать рекомендации по выделению Tc из радиоактивных отходов такого типа.

4. Впервые обнаружен полиоксометаллат технеция состава [H₇O₃]₄[Tc₂₀O₆₈].4H₂O, объяснивший природу «красной технециевой кислоты» и подтвердивший возможность стабилизации Tc(V) в растворах концентрированных кислот. Определены условия

образования и концентрационные зависимости стабилизации пероксида технеция.

5. Получены новые комплексные соединения $[(AnO_2)_2(MO_4)_4(H_2O)_3]_n$, где $An = U(VI), Np(VI)$; $M = Tc(VII), Re(VII)$, в которых: нептунил и уранил выступали в качестве комплексообразующих центров, пертехнетат и перренат выполняли роль бидентатного мостикового лиганда, данная структура стала новым типом координации анионов вокруг уранил-иона, первым примером структурного доказательства возможности координации пертехнетата к $An(VI)$, что важно для объяснения поведения актинидов и технеция в растворах Пурекс-процесса и улучшения возможности контроля их химического поведения.

6. Обнаружено, что при восстановлении Tc гидразином в присутствии катионов четырехвалентных металлов $Me(IV)$ (циркония, нептуния или тория) происходит стабилизация технеция(V) в виде комплекса актинидов или циркония с соотношением $Tc:An(IV)$ равном 2:1. Данные соединения устойчивы к реокислению азотной кислотой (время жизни до 400 ч).

7. Уточнена химическая форма технеция в осадках, образующихся при взаимодействии пертехнетата и сульфид-иона - $[Tc_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$, а не Tc_2S_7 как считалось ранее. Определены концентрационные зависимости индукционных периодов и констант скорости реакции технеция(VII) с сульфид-ионами, а также величины растворимости сульфида технеция $[Tc_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(S_2)_{(3n-1)/n}]_n$, необходимые для интерпретации поведения технеция в экосистемах в присутствии сульфидных минералов и сульфат-редуцирующих микроорганизмов, а также для выделения из РАО сульфида Tc – перспективного материала мишеней для последующей трансмутации.

8. Определены формы существования технеция в щелочных пульпах РАО. Впервые показано, что наибольшей устойчивостью к

выщелачиванию водой из щелочных пульп обладает технеций, захваченный осадками FeOOH и MnOOH из щелочных нитратных растворов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИИ (в рецензируемых научных журналах, индексируемых в
базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ)

1. Любимов Д.Ю., Булатов Г.С., Герман К.Э. Сравнительный анализ фазового состава облученного уранплутониевого нитрида при совместном влиянии примесей углерода, кислорода и β -распаде некоторых продуктов деления. Радиохимия, 2021, Том: 63, Номер: 1, С. 18–22 (WebOfScience).
2. Poineau F., German K.E., Fedoseev A.M., Grigoriev M.S., Kirakosyan G.A., Dumas T., Den Auwer C., Moisy P., Lawler K.V., Forster P.M. A 70-year-old mystery in technetium chemistry explained by the new technetium polyoxometalate $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 4H_2O$ // Chemistry - A European Journal, издательство John Wiley & Sons Ltd. (United Kingdom) 2021. Sep 24; 27(54): P. 13624-13631. DOI:10.1002/chem.202102035. (WebOfScience)
3. Герман К.Э., Григорьев М.С., Перетрухин В.Ф., и др. Новые соединения технеция и рения с тетраалкиламмониевыми катионами для разработки методов очистки и получения материалов для трансмутации технеция. - АО ВНИИНМ - Вопросы атомной науки и техники, серия: материаловедение и новые материалы. 2019, 2(98) : 60–72. (РИНЦ)
4. Poineau F., Koury D.J., Bertoia J., Kolman D.G., Mausolf E.J., Goff G.S., Kim E., Jarvinen G., German K.E., Czerwinski K.R. Electrochemical Studies of Technetium-Ruthenium Alloys in HNO_3 : Implications for the Behavior of Technetium Waste Forms. // Radiochemistry, 2017, Vol. 59, No. 1, P. 41-47.
5. Мелентьев А. Б., Машкин А.Н., Герман К.Э. Поведение технеция в процессах переработки ОЯТ на заводе РТ-1. // Вопросы радиационной безопасности. № 1, 2017, С. 42-53.

6. Ravi A., Oshchepkov A.S., German K.E. et al. // Finding a receptor design for selective recognition of perrhenate and pertechnetate: hydrogen vs. halogen bonding. // *Chemical Communications* (54)38, 4826-4829, 2018. (WebOfScience)
7. Poineau F., Burton-Pye B.P., Sattelberger A.P., Czerwinski K.R., German K.E., Fattahi, M. Speciation and reactivity of heptavalent technetium in strong acids // *New Journal of Chemistry*, MAY 21 2018, V. 42 No. 10, P. 7522-7528. DOI: 10.1039/c7nj04912a. (WebOfScience)
8. Tarasov V.P., Kirakosyan G.A., German K.E. Tc-99 NMR determination of the oxygen isotope content in O-18-enriched water. // *Magnetic resonance in chemistry*. 2018., V. 56, No 3, P. 183-189. DOI: 10.1002/mrc.4680. (WebOfScience)
9. Герман К.Э. 200000 лет тому вперед. В чем уникальность технеция и почему он так важен для ядерной медицины и атомной энергетики? *Вестник Атомпрома: Материаловедение*, 2019. № 5, С. 26-31.
10. Kolesnikov G.V., German K.E., Kirakosyan G., Tananaev I.G., Ustynyuk Y.A., Khrustalev V.N. and Katayev E.A. Macrocyclic receptor for pertechnetate and perrhenate anions. // *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2011, No. 9, P. 7358-7364.
11. German K.E., Melent'ev A.B., Zubavichyus Ya.V., Kalmykov S.N., Shiryaev A.A., Tananaev I.G. Synthesis, Structure, and Properties of New Difficultly Soluble Complex Compounds of Technetium with Diethylenetriaminepentaacetic Acid // *Radiochemistry*, 2011, Vol. 53, No. 2, P. 178–185.
12. Maruk A.Ya., Grigor'ev M.S., German K.E., Lithium Pertechnetate Trihydrate $\text{LiTcO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Synthesis and Crystal Structure. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2011, Vol. 37, No. 6, P. 444–446.
13. Poineau F., German K. E., Burton-Pye B. P., et. all. Speciation of technetium peroxy complexes in sulfuric acid. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014 (2015) 303:1163–1167. DOI 10.1007/s10967-014-3434-1.
14. Tarasov V., Kirakosyan G., German K. How technetium could help some PET nuclear chemistry technology: application of Tc-99 NMR for analysis of O-18

content in water. // Nucl. Med. Bio. 2014, 05.125.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2014.05.125> (WOS).

15. German K.E., Shiryayev A.A., Safonov A.V., et al., Technetium sulfide - Formation kinetics, structure and particle speciation // *Radiochimica Acta* 03/2015; 103(3):199-203. DOI:10.1515/ract-2014-2369.

16. Wang Q., German K.E., Oganov A.R., Dong H., Feytaud O., Zubavichus Y.V., Murzin V. Explaining stability of transition metal carbides – and why TcC does not exist. // *RSC Advances*, 02/2016; P. 16197–16202. DOI:10.1039/C5RA24656C.

17. Melent'ev A.B, Mashkin A.N., German K.E. The Influence of Deviations in Process Parameters on the Purification of Uranium from Different Radionuclides. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 50(16 1):555-562 July 2016. DOI: 10.1134/S0040579516040205.

18. German K.E., Obruchnikova Ya.A., Safonov A.V., et al. Kinetics of the Formation of Precipitates and the Physicochemical Properties of Technetium-99 and Rhenium Sulfides According to Small-Angle X-ray Scattering and Ultramicrocentrifugation Data // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, Vol. 61, No. 11, P. 1445–1450.

19. Gerasimov V.N., Kryutchkov S.V., German K.E., Kulakov V.M., Kuzina A.F. X-ray photoelectron study of structure of technetium compounds // *Journ. Nuclear Medicine*. 1989. V. 33. No. 3. P. 285.

20. Kryutchkov S.V., Grigoriev M.S., German K.E. The influence of cation and ligand nature on the electronic and molecular structure of technetium acidocomplexes // *J. Nuclear Medicine*. 1989. V. 33. No. 3. P. 295-296.

21. Tarasov V.P., Privalov V.I., German K.E., Kryutchkov S.V. Tc NMR spectroscopy of crystalline pertechnetates // *J. Nucl. Medicine*. 1989. V. 33. No. 3. P. 319-320.

22. Gerasimov V.N., Kryutchkov S.V., German K.E., Kulakov V.M., Kuzina A.F. X-ray photoelectron study of structure of technetium compounds. In: *Technetium and rhenium in chemistry and nuclear medicine*. V. 3. Ed. by Nicolini M., Bandoly G., Mazzi U. New York: Raven Press, 1990. P. 231-252.

23. Kryutchkov S.V., Grigoriev M.S., German K.E. The influence of cation and ligand nature on the electronic and molecular structure of technetium acidocomplexes. In: Technetium and rhenium in chemistry and nuclear medicine. V. 3. Ed. by Nicolini M., Bandoly G., Mazzi U. New York: Raven Press, 1990. P. 253-264.
24. Kryutchkov S.V., Kuzina A.F., German K.E. Chemistry of mono-, bi- and polynuclear oxo- and halogeno-complexes of technetium. Technetium and rhenium in chemistry and nuclear medicine. V.3. Ed. by Nicolini M., Bandoly G., Mazzi U. New York: Raven Press, 1990. P. 275-292.
25. Tarasov V.P., Privalov V.I., German K.E., Kryutchkov S.V. Tc-NMR spectroscopy of crystalline pertechnetates. In: Technetium and rhenium in chemistry and nuclear medicine. V. 3. Ed. by Nicolini M., Bandoly G., Mazzi U. New York: Raven Press, 1990. P. 321-322.
26. Герасимов В.Н., Крючков С.В., Герман К.Э., Кулаков В.М., Кузина А.Ф. Рентгеноэлектронное исследование строения комплексных соединений технеция. Москва. Препринт ИАЭ им. И.В. Курчатова № ИАЭ-5041/9. М., 1990, 32 с.
27. Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Герман К.Э., Эль-Ваер С.М. Структурная разупорядоченность и сегнетоэлектричество в соединениях $A^{1+}V^{7+}O_4$ // Журн. неорг. химии, 1991, Т. 36, № 9, С. 2200-2203.
28. Тарасов В.П., Киракосян Г.А., Герман К.Э., Григорьев М.С. Аномальная температурная зависимость ККС ^{99}Tc и разупорядочение ионов цезия в решетке $CsTcO_4$ // Коорд. химия. 1991, Т. 17, № 12, С. 1643-1653.
29. Батурин Н.А., Герман К.Э., Крючков С.В., Григорьев М.С. Электронное, кристаллическое и молекулярное строение дипертех-нетата(VII) тетра(μ-ацетата)дитехнеция(III) . Коорд. химия. 1991, Т. 17, № 9, С. 1375-1383.
30. Крючков С.В., Герман К.Э., Симонов А.Е. Термическое разложение кластерных соединений технеция // Коорд. химия 1991, Т. 17, № 4, С. 480-487.

31. Герман К.Э., Григорьев М.С., Коттон Ф.А., Крючков С.В., Фалвелло Л. Синтез и строение октахлородирената(III) тетраэтиламмония // Коорд. химия. 1991, Т. 17, № 9, С. 1230-1236.
32. Батурин А., Герман К.Э., Григорьев М.С., Крючков С.В., Пустовалов В.А. Синтез, строение и свойства октагалогенодиренатов с органическими иониевыми катионами // Коорд. химия, 1992, Т. 18, № 10-11, С. 1198–1202.
33. Tarasov V.P., Kirakosyan G.A., German K.E. Anomalous temperature dependence of Tc quadrupole coupling and disordering of cesium positions in CsTcO₄ // Z. Naturforsch. 1992, V. 47a, P. 325–329.
34. Тарасов В.П., Киракосян Г.А., Герман К.Э. Локальные градиенты электрических полей в пертехнетатах по данным ЯМР // Коорд. химия. 1992, Т. 18, № 9, С. 960-963.
35. El-Waer S.M., German K.E., Peretruxhin V.F. Sorption of technetium on inorganic sorbents and natural minerals // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1992, V. 157, № 1, pp. 3–14.
36. German K.E., Grushevskaya L.N., Kryuchkov S.V., Pustovalov V.A., Obruchikov V.V. Investigation of phase transitions and some other physico-chemical properties of pertechnetates and perrhenates // Radiochimica acta, 1993, V. 63, P. 221–224.
37. Тарасов В.П., Муравлев Ю.Б., Герман К.Э., Попова Н.Н. ЯМР-⁹⁹Tc наночастиц металлического технеция на подложках // Доклады РАН. сер. физ.хим. 2001. Т. 377. № 2. С. 221-226.
38. Герман К.Э., Крючков С.В. Полиядерные галогенидные кластеры технеция // Журнал неорганической химии, 2002, Т. 47, № 4, С. 654-660.
39. Перетрухин В.Ф., Ровный С.И., Ершов В.В., Козарь А.А., Герман К.Э. Журнал неорганической химии, 2002, Т. 47, № 5, С. 720-726.
40. Tarasov V.P., Muravlev Yu.B., German K.E. NMR parameters and relaxation in technetium metal // J. Phys. Condensed Matter, 2001, 13, December No. 5, P. 1-11.

41. German K.E., Peretrukhin V.F., Belyaeva L.I., Kuzina O.V. Sorption of long-lived technetium from radioactive wastes and ground water by sulfides and sulfide rocks. 4-Int. Conf."Technetium and rhenium in chemistry and nuclear medicine", Tc'94, Padova, Sept.1994, Italy. Journ. of Nuclear Biology and Medicine. 1994, V. 38, No 3, P. 406.
42. German K.E., Peretrukhin V.F., Belyaeva L.I., Kuzina O.V. Sorption of long-lived technetium from radioactive wastes and ground water by sulfides and sulfide rocks. In: "Technetium and Rhenium Chemistry and Nuclear Medicine 4 (Nicolini M., Bandoli G., Mazzi U.- Eds.) SGEEditoriali, 1994, P. 93-97.
43. Guerman K.E., Kosareva I.M., Peretroukhin V.F., Savushkina M.K., EgorovN.N., Kudryavtsev E., Revenko Yu.A. Experimental study of Tc-99 sorption by basic minerals and rocks during the disposal of nuclear wastes. In: Proceedings of the 5-th Int. Conf. on radioactive waste management and environmental remediation. (Berlin, Germany Sept.3-7) ICEM'95. V.1. Cross-cutting Issues and management of high-level waste and spent fuel. (Eds.: S.Slate, Feizollahi, C.Creer), NY, 1995, P. 713-722.
44. Masson M., Guerman K.E., Lecomte M., Peretroukhine V.F., David F. Recovery control and analyses of technetium-99 in the reprocessing of spent fuel. Oral presentation at NRC-4, St.Malo, France, 1996. Proceedings (J-C. Krupa and F.David – Eds.), Part II, G-01- pp.1-4.
45. Перетрухин В.Ф., Хижняк Т.В., Ляликова Н.Н., Герман К.Э. Биосорбция технеция и некоторых актинидов донными осадками, взятыми из оз. Белое Косино Московского региона // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 5, С. 471-475.
46. Simonoff M., Guerman K.E., Simonoff G. Kinetics of the reaction of pertechnetate with sulfide. In: The second Japanese-Russian Seminar on Technetium (Ed.- T. Omori). Shizuoka, Japan, Nov. 29-Dec.2. 1999, P. 26-27.
47. Guerman K., Reich T., Sergeant C., Ortega R., Tarasov V., Simonoff M., Simonoff G. Technetium metal and pyrometallurgically formed sediments study and speciation by Tc-NMR and EXAFS/XANES. Proceedings of OECD/NEA

Workshop on pyrochemistry. Palais-des-Papes, Avignon (France) 14-16 March 2000. P. 124-126.

48. Simonoff M., Guerman K.E., Reich T., Hennig C., Ortega R., Sergeant C., Deves G., Vesvers M.-H. Technetium speciation in radioactive wastes generated in pyrochemical reprocessing. In. Speciation, techniques and facilities for radioactive materials at synchrotron light sources. Workshop Proceedings, Grenoble, France 10-12 September, NEA/OECD-Publishing. 2003. P. 303-304.

49. German K.E., Peretrukhin V.F. Study of the sublimation and vaporization of alkali metal pertechnetates, $MTcO_4$ ($M = Na, K, Cs$). Extended synopses of reports. The 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium (Dubna, June 23 – July 1). (Eds.: German K.E., Kodina G.E., Sekine T.) – Dubna: JINR, 2002 – ISBN 5-85165-706-5. P. 108-110.

50. German K.E., Grigoriev M.S. Synthesis, structure and some properties of zirconium(IV) and uranyl pertechnetate and perrhenate. Extended synopses of reports. The 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium, (Dubna, June 23 – July 1). (Eds.: Guerman K.E., Kodina G.E., Sekine T.) – Dubna: JINR, 2002 – ISBN 5-85165-706-5. P. 58-60.

51. Tarasov V.P., Muravlev Yu. B., German K.E., Popova N.N. Tc-99 NMR of Technetium and Technetium-Ruthenium nanoparticles. In: Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Edited by Jacques P. Fraissard and Olga Lapina. Book Series: NATO Science Series: II: Mathematics, Physics and Chemistry: Volume 76. Kluwer Academic Publishers. Netherlands, 2002. P. 455-468.

52. Fedosseev A.M., Budantseva N.A., Grigoriev M.S., Guerman K. E., J.-C. Krupa. Synthesis and properties of neptunium(VI,V) and plutonium(VI) pertechnetates. // Radiochimica Acta, 2003, V. 91, No. 3, P. 147-152.

53. Плеханов Ю.В., Герман К.Э., Секине Р. Электронная структура металлического технеция в приближении метода $X\alpha$ дискретного варьирования. Радиохимия, 2003, Т. 45. № 3, С. 217-222.

54. Плеханов Ю.В., Герман К.Э., Р. Секине. Электронное строение хлорацетатного биядерного кластера технеция: квантово-химический расчет и

интерпретация оптических и рентгеноэлектронных спектров. Радиохимия, 2003, Т. 45, № 3, С. 223–228.

55. Дорохов, А.В. Герман К.Э., Перетрухин В.Ф., и др. Ион – селективный электрод с пластифицированной ПВХ-мембраной для определения Tc(VII). Доклады РАН. Сер. Физ. химия. 2003, Т. 393, № 4, С. 1-3.

56. Plekhanov Yu.V., German K.E. Quantum chemical model of Technetium Carbide. // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2005, V. 6, No. 3, P. 215-216.

57. German K.E., Peretruxhin V.F., Gedgovd K.N., Grigoriev M.S et al. // Tc Carbide and New Orthorhombic Tc Metal Phase. // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2005, V. 6, No. 3, P. 211-214.

58. German K.E., Dorokhov A.V., Kopytin A.V., et al. Quaternary alkylammonium and alkylphosphonium pertechnetates: application to pertechnetate ion-selective electrodes. // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences. 2005. V. 6, N 3, P. 217-220.

59. Grigoriev M.S., German K.E., Maruk A.Ya. Guanidinium tetraoxidorhenate(VII). Acta Crystallogr. Sect. E: Structure Reports Online. 2007. V. 63, N 8. P. m2601.

60. Перетрухин В.Ф., Муази Ф., Масленников А.Г., Симонофф М., Цивадзе А.Ю., Герман К.Э., Давид Ф., Б. Фурест, К. Сержан, М. Леконт. Физико-химическое поведение урана и технеция на некоторых новых этапах ядерного топливного цикла // Ж. физ-хим. общества им. Д.И. Менделеева, 2007. Т. 51, № 6, С. 12-24.

61. Туманова Д.Н., Герман К.Э., Перетрухин В.Ф., Цивадзе А.Ю. Образование пероксидов технеция в безводной серной кислоте.// Доклады Академии наук сер. Физ. химия, 2008, Т. 420, № 3, С. 356–359.

62. Katayev E.A., Kolesnikov G.V., Khrustalev V.N., Antipin M.Yu., Askerov R.K., Maharramov A.M., German K.E., Kirakosyan G.A., Tananaev I.G., Timofeeva T.V. Recognition of perrhenate and pertechnetate by a neutral

macrocyclic receptor. // Journ. Radioanal. Nucl. Chem., 2009, V. 282, No 2, P. 385-389.

63. German K., Melentiev A., Misharin V., Mashkin A., Kalmykov S., Popova N., Shiryayev A., Tananaev I., Zubavichus Ya. Tc-DTPA sediments formed in Tc-hydrazine-DTPA-nitric acid solutions. // Nuclear Medicine and Biology. 2010, V. 37, No.6, P. 678.

64. Герман К.Э., Попова Н.Н., Тарасов В.П., Перетрухин В.Ф., Тананаев И.Г. Исследование состояния наночастиц и интерметаллидов технеция методом ^{99}Tc -ЯМР. Российский химический журнал. 2010. Т. 54, № 3, С. 40-44.

65. Poineau F., German K., Weck Ph., Maruk A., et al. Speciation and reactivity of technetium in sulfuric acid. // Nuclear Medicine and Biology. V. 37, No 6, 2010, P. 686.

66. German K.E. In situ carbonization for rhenium and technetium carbide nano and micro phase preparation. // Nuclear Medicine and Biology, V. 37, No. 6, 2010, P. 687.

67. Poineau F., Weck Ph. F., German K., et al. Speciation of heptavalent technetium in sulfuric acid: structural and spectroscopic studies. // Dalton Transactions, 2010, 39, (37), P. 8616-8619.

68. German K., Melentiev A., Misharin V., Mashkin A., Kalmykov S., Popova N., Shiryayev A., Tananaev I., Zubavichus Ya. Tc-DTPA sediments formed in Tc-hydrazine-DTPA-nitric acid solutions. Proceedings of the International Symposium on Technetium and Other Radiometals in Chemistry and Medicine – Forum Brixen – Bressanone Congress Center (Italy) September 8-11, 2010. P. 47-50.

69. German K.E. In situ carbonization for rhenium and technetium carbide nano and micro phase preparation. Proceedings of the International Symposium on Technetium and Other Radiometals in Chemistry and Medicine – Forum Brixen – Bressanone Congress Center (Italy) September 8-11, 2010, P. 125-128.

70. Герман К.Э., Ильин Е.Г., Буряк А.К., Крыжовец О.С., Яржемский В.Г., Копытин А.В., Цивадзе А.Ю. Современные физические методы исследования состава и строения оксидов, алкоксидов и пероксидов Mo, Tc и Re –

прекурсоров функциональных материалов. В: Рений, вольфрам, молибден - 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: Сб. материалов международной научно-практической конференции. Москва, 24-25 марта 2016 г. – М.: ОАО «ИНСТИТУТ «ГИНЦВЕТМЕТ», 2016. – 210 с. – С. 184-192. DOI: 10.13140/RG.2.1.2505.1284.

71. German K.E. “Prof. Anna Fedorovna Kuzina – 100th Anniversary of birthday”. In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 25–43. DOI: 10.13140/RG.2.2.10589.05602.

72. Il'in E., Ivanov V., Buryak A., Kopytin A., Parshakov A.S., German K.E. Complexes of d- and f-transition metals - precursors for nanoscale refractory oxides. In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 83-85. ISBN 978-5-9933-0132-7. DOI: 10.13140/RG.2.2.15622.22088. (РИИЦ = elibrary_36671558_94881417).

73. German K.E., Obruchnikova Ya.A., Levtsova A.A., et al. Precipitation of poorly soluble technetium compounds from model radioactive waste and their conversion into solid matrices for transmutation. In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 90–92. DOI: 10.13140/RG.2.2.24849.68960. (РИИЦ = elibrary_36671562_44623086).

74. German K.E., Legkodimova N.S., Grigoriev M.S., et al. Supramolecular interactions of caffeine molecules with each other, water molecules and oxygen atoms of tetraoxidoanions in the three new different compounds $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{ReO}_4]_2 \cdot \text{caffeine}$ (Me = Co, Cd, Mg). In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 92–94. ISBN 978-5-9933-0132-7. DOI: 10.13140/RG.2.2.26527.41126. (РИИЦ-elibary_36671564_78488442).
75. Fedosseev A.M., Grigoriev M.S., German K.E., et al. Synthesis and molecular structure of Tetrahydroxoniumdiaqua tetrattechnetyl(V) hexadecatechnetyl (VII) tetrahydrate $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{TcV}_4\text{TcVII}_{16}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ called earlier “Red solid HTcO_4 ”. In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 97–99. DOI: 10.13140/RG.2.2.12057.06249. (РИИЦ - elibrary_36671568_31454598).
76. Kirakosyan G.A., German K.E., Afanasiev A.V., et al. Application of ⁹⁹Tc-NMR in chemistry and nuclear medicine. In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 115–116. DOI: 10.13140/RG.2.2.16251.36642.
77. German K.E., Reich T., Kirakosyan G.A., et al. Technetium metal, technetium chlorides and chlorine species in pyrometallurgically formed sediments and melts – speciation by Tc-99 and Cl-35,36,37-NMR and EXAFS / XANES. In: Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and

Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 116–124. DOI: 10.13140/RG.2.2.35204.37769.

78. Kopytin A.V., Afanasiev A.V., German K.E., et al. A new pertechnetate selective electrode based on supramolecular polymer composition. In : Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 126–129. DOI: 10.13140/RG.2.2.31744.07686.

79. Volkov M.A., German K.E., Kuznetsov V.V. Electrochemical recovery of Tc from solutions issuing from SNF reprocessing. // In : Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 182–183. DOI: 10.13140/RG.2.2.16240.30721 (ПИИЦ - elibrary_36671628_59379098).

80. German K.E., Peretrukhin V.F., Obruchnikova Ya.A., et al. Volatility of pertechnetates. In : Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. P. 254–256. DOI: 10.13140/RG.2.2.13446.42561.

81. Kozar' A.A., Peretrukhin V.F., German K.E. Influence of the neutron spectrum in the ⁹⁹Tc transmutation campaign onto the isotope composition of artificial ruthenium. // In: Proceedings and selected lectures of the 10th International

Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization. Moscow, 2018. С. 511-514. (РИНЦ - elibrary_36671866_15513436).

82. Герман К.Э., Обручникова Я.А., Белова Е.В., Афанасьев А.В., Волков М.А. Малорастворимые соединения технеция с катионами тетраалкиламмонийного ряда - растворимость и конверсия в твердые матрицы для трансмутации технеция // Sciences of Europe, 2018, № 39-2, С. 23–26. (РИНЦ)

83. Kuznetsov V. V., Chotkowski M., Poineau F., Volkov M. A., German K.E., Filatova E. A. Technetium electrochemistry at the turn of the century // Journal of Electroanalytical Chemistry, издательство Elsevier Sequoia (Switzerland), July 2021, V. 893, No 15. Pp. 115824 (review). <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106539>. Webofscience-Q1.

84. Герман К. Э., Лебедев В. В. Белова Е.В. Как красная модификации технециевой кислоты оказалась первым примером полиоксотехнетата в химии технеция, окончательно разрешив вопрос, стоявший более 70 лет. Стр. 452 – 479. В кн.: Афанасьев А. В., Белова Е. В., Бунин Д. А и др. Ретроанализ и генезис подходов к решению проблем физической химии, радиохимии и электрохимии в работе научно-образовательных центров: Монография. Москва, Издательский дом «Граница», 2021, 817 с.

85. Герман К.Э., Фролкова Д. В. *О некоторых способах стабилизации неустойчивых пероксидов технеция в растворах крепких кислот.* Стр. 333 – 353. В кн.: Афанасьев А. В., Белова Е. В., Бунин Д. А и др.. Ретроанализ и генезис подходов к решению проблем физической химии, радиохимии и электрохимии в работе научно-образовательных центров: Монография. Москва, Издательский дом «Граница», 2021, 817 с.

86. Герман К.Э., Рягин С.Н. Первые полиоксометаллаты в суперкислотах – полиоксотехнетат анион $[Tc_{20}O_{68}]^{4-}$ в твердых соединениях и в растворе. // Annali d'Italia, 2022, № 32, 16 июня, стр. 1 – 7, ISSN 3572-2436.