

УДК 546.791.6'161

ХИМИЯ

Р. Л. ДАВИДОВИЧ, В. В. ПЕШКОВ,
член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ УРАНИЛА СОСТАВА $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ И ИХ СВОЙСТВА

Известно большое число комплексных фторидов уранила с катионами щелочных металлов (¹⁻³), аммония (⁴) и органических оснований (^{5, 6}). Получены и описаны также диоксотетрафторуранилаты ряда двухвалентных металлов состава $\text{MUO}_2\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ (^{7, 8}). Однако в литературе отсутствуют сведения о комплексных фторидах уранила, содержащих во внешней координационной сфере одновременно катионы одно- и двухвалентных металлов.

С целью выяснения возможности получения таких соединений, установления их химического состава и строения, изучено взаимодействие в водном растворе между уранилфторидом и фторидами щелочных металлов (аммония) и двухвалентных металлов, взятых в различных мольных отношениях. При этом было установлено, что индивидуальные кристаллические вещества состава $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуются при мольном отношении компонентов $\text{UO}_2\text{F}_2 : \text{M}^{\text{II}}\text{F}_2 : \text{M}^{\text{II}}\text{F}_2$ в растворе, равном 1 : 1 : 0,65—0,40. Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию свойств комплексных фторидов уранила состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$. Исходными веществами для синтеза названных соединений служили уранилфторид, полученный путем растворения трехоксида урана в слабом растворе плавиковой кислоты с последующим упариванием раствора досуха и обезвоживанием образовавшегося продукта при 300°С, фторид аммония марки о.ч., гидраты дифторидов двухвалентных металлов, а также 20% раствор фтористоводородной кислоты.

Синтез комплексных фторидов уранила состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осуществлялся следующим образом. Навеску UO_2F_2 (0,01 моля) растворяли в небольшом количестве воды и к полученному раствору добавляли раствор $\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2$ (0,007—0,008 моля) в 30—35 мл 20% фтористоводородной кислоты, а также необходимое количество NH_4F (0,01 моля), растворенное в воде. Общий объем полученного раствора при этом составлял 70—80 мл. Раствор упаривали на водяной бане примерно до $1/3$ первоначального объема и оставляли для кристаллизации соли. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием под вакуумом через платиновую воронку Бюхнера, промывали на воронке метиловым спиртом и высушивали на воздухе до постоянной массы.

В синтезированных соединениях фтор определяли методом пирогидролиза (⁹) с последующим осаждением его в виде PbClF , уран — восстановлением амальгамой цинка до U(IV) и титрованием 0,1N раствором KMnO_4 , аммиак — по методу Кьельдаля (¹⁰), двухвалентный металл — метод комплексонометрического титрования (¹¹), а содержание воды — термogravиметрическим методом. Результаты химического анализа синтезированных комплексных фторидов уранила состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1. Полученные соединения представляют собой окрашенные кристаллические вещества, умеренно растворимые в воде и устойчивые при хранении на воздухе.

Рентгенографическое исследование соединений $[\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ проведено по методу порошка. Рентгенограммы $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot$

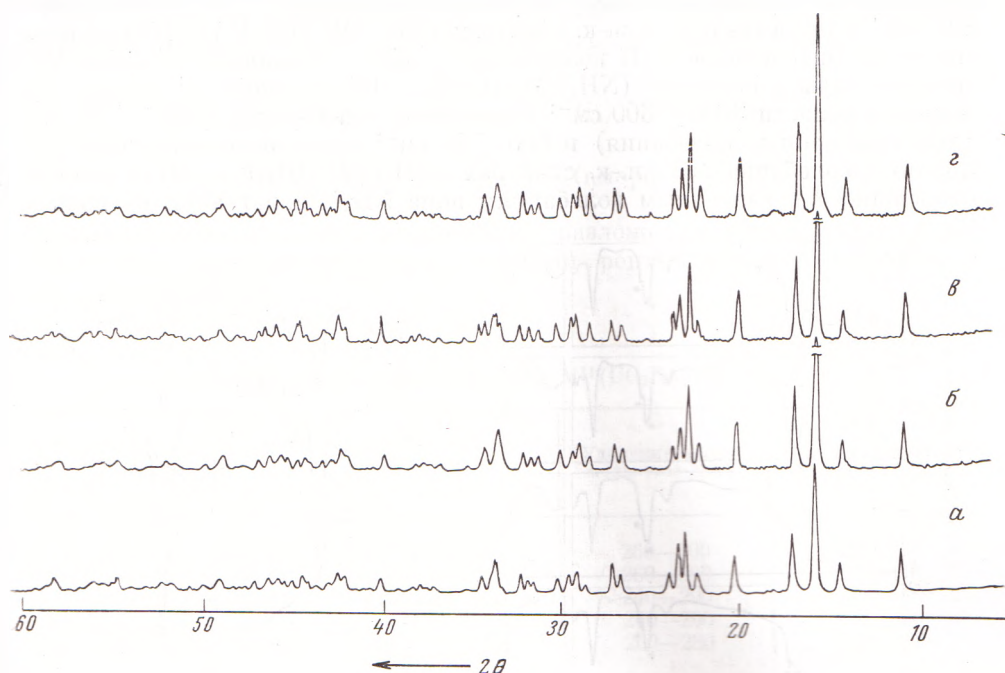


Рис. 1. Дифрактограммы $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: α — $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; β — $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; γ — $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; δ — $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ снимали на дифрактометре ДРОН-1 в $\text{Cu } K\alpha$ -излучении. По данным ⁽¹²⁾, кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ относятся к моноклинной сингонии, пространственной группе $P2_1/b$. Найденные параметры элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равны: $a=6,572$; $b=14,807$; $c=10,342$ Å; $\gamma=123^\circ 6'$; $z=2$. Исходя из значительного сходства рентгенограмм всех синтезированных комплексных фторидов уранила состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1), можно заключить, что они образуют поструктурный ряд и имеют близкие значения параметров решеток.

Таблица 1

Результаты химического анализа $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Соединение	NH ₄ , вес. %		M ^{II} , вес. %		U, вес. %		F, вес. %		H ₂ O, вес. %	
	най- дено	вычи- слено	най- дено	вычи- слено	най- дено	вычи- слено	най- дено	вычи- слено	най- дено	вычи- слено
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,83	4,03	6,31	6,58	53,51	53,18	16,90	16,97	11,98	12,07
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,92	4,03	6,55	6,56	52,80	53,19	17,15	16,98	12,05	12,07
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,11	4,00	6,77	7,06	53,00	52,90	16,61	16,89	12,03	12,01
$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,80	4,00	7,10	7,25	52,00	52,80	16,90	16,85	11,88	11,98
$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,77	3,80	11,81	11,85	50,01	50,18	16,50	16,02	11,05	11,39

И.-к. спектры * $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) весьма сходны между собой. Асимметричным валентным колебаниям групп UO_2^{2+} в спектрах $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отвечают интенсивные полосы с максимумом

* И.-к. спектры соединений $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ снимали на спектрометре UR-20 по методике суспензий в вазелиновом и фторированном маслах.

при 900 см^{-1} . Симметричные валентные колебания UO_2^{2+} лежат при 825 см^{-1} и представлены в и.-к. спектрах $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полосами малой интенсивности. К колебаниям координированных катионом M^{2+} молекул воды в спектрах $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ относятся полосы, лежащие в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания), $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания) и $600\text{--}740\text{ см}^{-1}$ (внеплоскостные деформационные колебания). В и.-к. спектрах $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полосы, относящиеся к валентным колебаниям иона NH_4^+ , налагаются на полосы

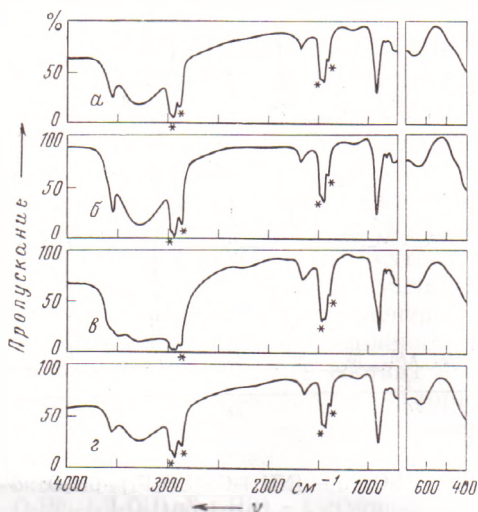


Рис. 2.

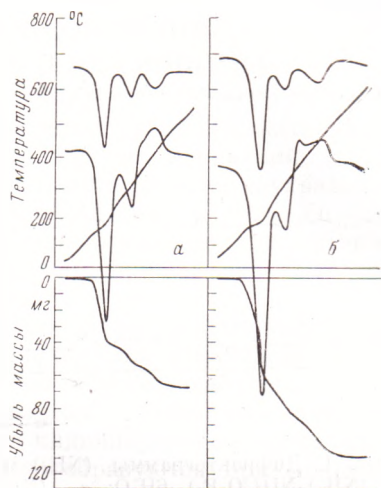


Рис. 3.

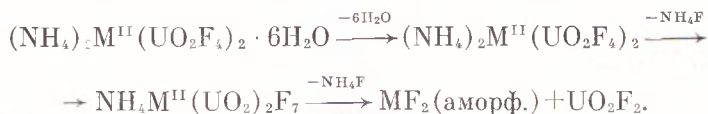
Рис. 2. И.-к. спектры $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обозначения те же, что на рис. 1.
Рис. 3. Дериватограммы $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

валентных колебаний молекул H_2O , поэтому определить их положение в спектрах исследованных соединений не представляется возможным. Из спектров, снятых во вторичном масле, установлено, что деформационные валентные колебания иона NH_4^+ в $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеют обычное для аммонийных солей значение $1420\text{--}1425\text{ см}^{-1}$.

Термическая устойчивость синтезированных соединений исследовалась методами термогравиметрии. На рис. 3 приведены термогравиметрические кривые для солей $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (навеска $0,292\text{ г}$) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (навеска $0,473\text{ г}$), полученные на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей в точке осушенного гелия. Термогравиметрические кривые остальных исследованных соединений аналогичны приведенным.

Процесс термического разложения комплексных фторидов уранила состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как следует из простой и дифференциальной кривых убыли массы (см. рис. 3), протекает в три этапа, на что указывает также наличие трех эффектов — двух эндотермических и одного экзотермического на дифференциальной кривой нагревания. Дегидратация $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, за исключением соли меди, происходит в одну стадию. Этому процессу отвечает первый эндотермический эффект на термогравиметрических кривых. Соответствующие данному эффекту убыли массы хорошо согласуются с содержанием воды, вычисленным для соединений $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 1). Второй эндотермический эффект обусловлен разложением безводных солей. Найденная убыль массы, соответствующая эффекту, указывает на отщепление от $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ одной молекулы NH_4F (для $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ найдено $4,2\%$, вычислено для одной молекулы NH_4F $4,14\%$). Дальнейшее разложение солей протекает с выделением тепла (экзотермический эффект) и сопровождается отщеплением еще одной молекулы NH_4F .

На основании проведенного исследования термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно представить следующей схемой:



Промежуточные и конечные продукты разложения $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были идентифицированы методами рентгенофазового анализа и и.к. спектроскопии.

Т а б л и ц а 2

Температуры разложения $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (°C)

Соединение	Удаление $6\text{H}_2\text{O}$	Удаление первой молекулы NH_4F	Удаление второй молекулы NH_4F
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130—185	260—300	360—450
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125—175	260—300	350—410
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	110—130; 130—170	240—290	330—410
$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—150	240—290	330—390
$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90—115	200—280	320—380

Поведение комплексных фторидов уранила состава $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагревании сходно с поведением фторуранилатов аммония, термическая устойчивость которых описана в (4). В обоих случаях разложение обезвоженных солей характеризуется последовательным отщеплением NH_4F и протекает в две стадии, первая из которых сопровождается поглощением, а вторая — выделением тепла.

В табл. 2 приведены температурные интервалы каждого из последовательных этапов термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из данных этой таблицы следует, что как температура дегидратации, так и температура разложения находятся в зависимости от размера катиона M^{2+} и с увеличением радиуса M^{2+} понижаются.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 III 1973

Институт химии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Baker, J. Chem. Soc., 35, 760 (1879). ² Р. Л. Давидович, В. И. Сергиенко, Т. А. Калачева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1678. ³ Л. Л. Зайцева, Л. В. Липис и др., ЖНХ, 7, 1538 (1962). ⁴ Р. Л. Давидович, Д. Г. Эпов, Ю. А. Буслаев, ДАН, 193, № 4, 822 (1970). ⁵ F. Olsson, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 187, 112 (1930). ⁶ M. C. Chakravorti, N. Bandyopadhyay, J. Inorg. and Nucl. Chem., 34, 2867 (1972). ⁷ Р. Л. Давидович, Ю. А. Буслаев, Л. М. Мурзаханова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 687 (1968). ⁸ А. А. Удовенков, Ю. Н. Михайлов и др., ЖНХ, 17, № 10, 2746 (1972). ⁹ J. C. Warf, W. D. Cline, R. D. Tevebaugh, Anal. Chem., 26, 342 (1954). ¹⁰ И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 1938, стр. 497. ¹¹ Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960. ¹² Ю. Н. Михайлов, А. А. Удовенко и др., ЖСХ, 14, № 1, 170 (1973).