

УДК 546.791.6'161

ХИМИЯ

Р. Л. ДАВИДОВИЧ, член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ,
В. И. СЕРГИЕНКО, С. Б. ИВАНОВ, В. В. ПЕШКОВ,
Ю. Н. МИХАЙЛОВ

О ТРИФТОРДИОКСОУРАНАТАХ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Известно большое число комплексных фторидов уранила с катионами щелочных металлов, аммония и органических оснований, в которых отношение $F:U$ составляет $5:1$; $4,5:1$; $4:1$; $3,5:1$; $8:3$ и $2,5:1$. Наиболее изученными из них являются пентафтордиоксоураты. Методами рентгеноструктурного анализа ⁽¹⁾ и и.-к. спектроскопии ⁽²⁾ было показано, что в соединениях $M_3UO_2F_5$ содержатся комплексные анионы $[UO_2F_5]^{3-}$, имеющие пентагонально-бипирамидальное строение. Проведенные в последнее время рентгеноструктурные исследования $K_5(UO_2)_2F_9$ ⁽³⁾, $M_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ ($M - Rb, Cs$) ^(4, 5) и $K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ ⁽⁶⁾ показали, что в этих соединениях координационные полиэдры урана (VI) также представляют собой пентагональные бипирамиды, в экваториальной плоскости которых располагаются 5 атомов фтора, а в аксиальных вершинах — атомы кислорода уранильной группы.

В литературе сообщалось о получении и некоторых свойствах трифтордиоксоуратов натрия ⁽⁷⁾, цезия ⁽⁸⁾ и солей с катионами органических оснований ⁽⁹⁾. Сведения о строении этих соединений отсутствуют. Методами я.м.р. F^{19} и и.-к. спектроскопии изучено строение комплекса $(C_{10}H_{21})_4N[UO_2F_3]$ в бензольном растворе, представляющего собой полимерное образование с двумя мостиковыми и одним концевым атомом фтора на каждую группу UO_2^{2+} ⁽¹⁰⁾.

В связи с проводимыми нами систематическими исследованиями условий образования, физико-химических свойств и строения комплексных фторидов уранила представляло интерес синтезировать ранее неизвестный трифтордиоксоурат рубидия, определить его кристаллографические параметры и сравнить их с данными, полученными для $CsUO_2F_3 \cdot H_2O$ ⁽¹¹⁾. Представляло также интерес получить и.-к. спектры $RbUO_2F_3 \cdot H_2O$ и $CsUO_2F_3 \cdot H_2O$ и на основании спектроскопического исследования сделать предварительное заключение о строении комплексных анионов, входящих в состав $MUO_2F_3 \cdot H_2O$.

Сходство составов комплексных фторидов, образующихся при взаимодействии UO_2F_2 с фторидами рубидия ⁽¹²⁾ и цезия ⁽⁸⁾ позволяет предположить существование в системе $RbF-UO_2F_2-H_2O$ соединения $RbUO_2F_3 \cdot H_2O$.

С целью выяснения возможности получения трифтордиоксоурата рубидия водные растворы RbF и UO_2F_2 различной концентрации смешивали в различных мольных отношениях в интервале от $0,5:1$ до $1,5:1$ и концентрировали их нагреванием на водяной бане, и медленным упариванием на воздухе при комнатной температуре. В соответствии с ранее полученными результатами ⁽¹²⁾ при сливании концентрированных растворов RbF и UO_2F_2 , взятых в мольном отношении $1:1$, или при упаривании такой смеси на водяной бане выпадает труднорастворимое в воде мелкокристаллическое вещество состава $Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$. Если после отделения кристаллов $Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ оставить маточный раствор для дальнейшей

кристаллизации, то через несколько суток выпадают сравнительно большие хорошо образованные кристаллы.

Найдено %: U 55,41; F 13,36; H₂O 4,20
RbUO₂F₃·H₂O. Вычислено %: U 55,29; F 13,24; H₂O 4,18

Синтез CsUO₂F₃·H₂O осуществляли медленной кристаллизацией при комнатной температуре из разбавленного раствора, в котором отношение компонентов CsF и UO₂F₂ составляло 1 : 1.

При сливании концентрированных растворов CsF и UO₂F₂, взятых в мольном отношении 1 : 1, образуется соединение Cs(UO₂)₂F₅, получающееся также при перекристаллизации Cs₂UO₂F₄·H₂O и Cs₃UO₂F₅ из концентрированного раствора фтористоводородной кислоты ⁽¹³⁾. Сравнение рентгенограммы Cs(UO₂)₂F₅ с рентгенограммой CsUO₂F₃, приведенной в ⁽⁸⁾, указывает на их идентичность.

Рентгенографическое исследование трифтордиоксоураната рубидия проводили методами монокристалла и порошка. Рентгенограмму RbUO₂F₃·H₂O снимали на дифрактометре ДРОН-1 на CuK_α-излучении. Кристаллы RbUO₂F₃·H₂O принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки, уточненные по дифрактограмме, равны: *a*=5,754; *b*=11,396; *c*=9,167 Å, β=96°03'. *Z*=4, ρ_{выч}=4,72 г/см³. В табл. 1 приведены

Таблица 1

Рентгенометрические данные для RbUO₂F₃·H₂O

<i>d</i> _{эксп.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>I</i> , %	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{эксп.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>I</i> , %	<i>hkl</i>
7,15	7,15	14	011	2,48	2,49	13	141
5,80	5,75	27	100	2,42	2,42	6	042
5,67	5,70	39	020	2,38	2,38	3	033
4,84	4,84	22	021	2,34	2,34	2	222
4,72	4,67	100	111	2,30	2,29	11	230
4,60	4,58	22	002	2,27	2,27	29	133; 231
4,32	4,31	14	111	2,22	2,21	4	051
4,05	4,05	85	120	2,18	2,18	20	231
3,81	3,81	9	102; 121	2,16	2,16	5	222
3,60	3,60	34	112; 121	2,13	2,13	8	232
3,57	3,57	76	022	2,07	2,06	11	223
3,49	3,51	21	031	2,01	2,01	3	241; 143
3,43	3,41	42	102	1,988	1,985	4	232
3,16	3,17	19	130	1,966	1,963	3	213
3,04	3,05	20	131	1,938	1,934	15	124
2,96	2,95	30	013	1,910	1,913	21	134; 233
2,94	2,93	26	122; 131	1,820	1,818	11	321
2,83	2,82	11	103	1,782	1,781	11	161
2,80	2,79	10	210	1,766	1,764	3	233
2,76	2,75	26	211	1,747	1,748	7	144; 243
2,70	2,69	12	023	1,746	1,745	5	025
2,61	2,60	10	214	1,697	1,697	3	162
2,58	2,57	10	220	1,653	1,651	6	035; 331
2,53	2,53	4	123; 132	1,633	1,633	3	243; 323

рентгенометрические данные для соединения RbUO₂F₃·H₂O. Сравнение полученных данных с результатами рентгенографического исследования CsUO₂F₃·H₂O ⁽¹¹⁾ позволяет заключить, что трифтордиоксоуранаты рубидия и цезия изоструктурны.

На рис. 1 приведены и.-к. спектры поглощения MUO₂F₃·H₂O, полученные с помощью спектрофотометров UR-20 (область 4000–400 см⁻¹) и Fis-3 (область 400–33 см⁻¹). Для сравнения на тех же рисунках приведены и.-к. спектры поглощения M₂UO₂F₄·H₂O.

В области валентных колебаний молекул воды спектры MUO₂F₃·H₂O и M₂UO₂F₄·H₂O несколько различаются. В структуре тетрафтордиоксоурана-

тов имеются две неэквивалентные позиции молекул воды, отличающиеся прочностью образуемых водородных связей (⁴), следствием чего является тонкая структура полос $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в спектрах $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Наличие в спектрах $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ одной широкой полосы с максимумом $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям воды, позволяет предположить, что по сравнению с $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O в $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вовлечены в более сильные водородные связи.

Асимметричные валентные колебания группы UO_2^{2+} в спектре $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены двумя интенсивными полосами при $910\text{--}940 \text{ см}^{-1}$, центр тяжести которых по сравнению с $\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$ в спектрах $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в соответствии с ковалентной моделью уранильного комплекса (¹⁴) смещен примерно на 30 см^{-1} в область более высоких частот. К симметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} в спектрах $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относятся две слабо интенсивные полосы при $815\text{--}850 \text{ см}^{-1}$, появление которых

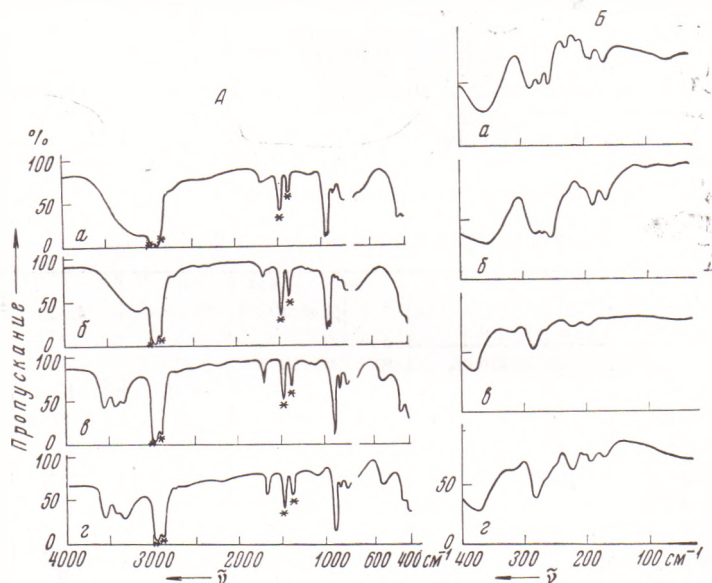


Рис. 1. И.-к. спектры (А — $4000\text{--}400$ и Б — $400\text{--}30 \text{ см}^{-1}$) $\text{RbUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{CsUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б); $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в); $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (г)

свидетельствует о низкой симметрии комплекса в кристалле. Деформационные колебания групп UO_2^{2+} в спектрах $\text{RbUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также представлены двумя полосами, лежащими соответственно при $269, 255$ и $267, 253 \text{ см}^{-1}$. Расщепление колебательных частот уранильной группы в спектрах $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вероятно, является результатом резонансного взаимодействия соседних групп UO_2^{2+} .

Валентные колебания группы UO_2^{2+} в основном отражают энергетическое состояние уранильного комплекса и лишь косвенно могут дать информацию о его строении. Более полные сведения о строении могут быть получены при исследовании частот валентных колебаний связей уран — лиганд. В спектрах фторидных соединений уранила, содержащих изолированные комплексные анионы, валентные колебания U—F представлены одной полосой, лежащей в области $390\text{--}370 \text{ см}^{-1}$ (²). При образовании мостиковых связей U—F—U частоты валентных колебаний $\nu(\text{UF})$ смещаются в область низких частот (¹⁵). Наличие в структуре соединения как концевых, так и мостиковых связей уран — фтор характеризуется появлением в и.-к. спектре в области $450\text{--}260 \text{ см}^{-1}$ нескольких полос различной интенсивности.

Из сравнения длинноволновых и.-к. спектров $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1Б) следует, что в структуре $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержатся как концевые, так и мостиковые атомы фтора, причем удельный вес последних в $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно больше, чем в $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На это указывает характер распределения интенсивностей между высоко- и низкочастотными полосами, а также наблюдающийся сдвиг полосы при $\sim 380 \text{ см}^{-1}$ в спектре $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 358 см^{-1} в спектре $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Авторы выражают благодарность Ю. Я. Харитонову и В. И. Костину за съемку длинноволновых и.-к. спектров.

Институт химии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

Поступило
27 VII 1973

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

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Zachariasen, *Acta crystallogr.*, **7**, 783 (1954). ² V. I. Sergienko, R. L. Davidovich, *Spectroscopy Letters*, **3**, № 1, 27 (1970). ³ Ю. Н. Михайлов, А. А. Удовенко и др., *ЖСХ*, **13**, № 4, 741 (1972). ⁴ Ю. Н. Михайлов, А. А. Удовенко и др., *ЖСХ*, **13**, № 4, 742 (1972). ⁵ H. Brusset, Nguyen Quy Dao, A. Rubinstein-Auban, *Acta crystallogr.*, **B28**, № 8, 2617 (1972). ⁶ Ю. Н. Михайлов, А. А. Удовенко и др., *ЖСХ*, **13**, № 5, 942 (1972). ⁷ H. C. Bolton, *Zs. Chem.*, **2**, 353 (1866). ⁸ Л. Л. Зайцева, Л. В. Липис и др., *ЖНХ*, **7**, № 7, 1538 (1962). ⁹ M. C. Chakravorti, N. Bandyopadhyay, *J. Ind. Chem. Soc.*, **46**, № 10, 961 (1969). ¹⁰ В. М. Вдовенко, А. И. Скобло и др., *Радиохимия*, **10**, № 5, 527 (1968). ¹¹ H. Brusset, Nguyen Quy Dao, C. R., *Ser. C*, **271**, 303 (1970). ¹² Р. Л. Давидович, В. И. Сергиенко, Т. А. Калачева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1678. ¹³ Р. Л. Давидович, Ю. А. Буслаев, *ДАН*, **191**, № 2, 355 (1970). ¹⁴ В. М. Вдовенко, Л. Г. Маширов, Д. Н. Суглобов, *ДАН*, **167**, № 6, 1299 (1966). ¹⁵ В. М. Вдовенко, И. Н. Ладыгин, Д. Н. Суглобов, *ЖНХ*, **15**, № 1, 265 (1970).