

УДК 546.791.6'161:538.27

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ИЗУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УРАНИЛФТОРИДА МЕТОДОМ Я.М.Р. F^{19}

Рентгеноструктурные исследования (¹, ²) показали, что в ряде комплексных уранилфторидов содержатся дудядерные анионы с одним или двумя мостиковыми атомами фтора или бесконечные полимерные цепи, причем кристаллизационная вода не входит во внутреннюю сферу иона уранила. Безводный UO_2F_2 имеет слоистую структуру (³), где в каждом полимерном слое атом урана связан с шестью атомами фтора. Приведенные данные указывают на способность атома фтора к образованию мостиковых связей во фторидах уранила, которую можно ожидать и в растворах. Методом ультрацентрифугирования растворов UO_2F_2 с концентрацией 0,15–5 мол. найдено (⁴) существование димеров с константой образования 1,5. Для растворов $NaF-UO_2(NO_3)_2$ при соотношениях 1:1 и 2:1 приведены (⁵) химические сдвиги я.м.р. F^{19} одиночных сигналов, которые отнесены к UO_2F^+ ($\delta=395$ м.д.) и UO_2F_2 ($\delta=401$ м.д. относительно F_2). В растворах UO_2F_2 в ТБФ, ТБФО установлено образование полимерных структур с концевыми и мостиковыми атомами фтора, при этом сигнал я.м.р. F^{19} от мостиковых атомов фтора лежал в более сильном поле, чем от концевых (⁶).

Представляло интерес исследовать методом я.м.р. F^{19} водные растворы уранилфторида, сравнить поведение фторидов уранила, алюминия и бериллия в растворе и устойчивость их фторидных форм, а также изучить процессы перераспределения фтора.

Спектры я.м.р. F^{19} снимали на спектрометре «Varian» А-56/60А. Химические сдвиги сигналов я.м.р. F^{19} измеряли относительно внешнего эталона CCl_3F и пересчитывали относительно F_2 . Определение химических сдвигов проводили в интервале температур от -20 до $+40^\circ$. Растворы с определенными мольными отношениями готовили весовым методом. Уранилфторид синтезировали по методике (⁷). Остальные применяемые в работе соли были реактивами квалификации х.ч.

Спектр я.м.р. F^{19} раствора UO_2F_2 состоял из одного уширенного сигнала, положение и форма которого зависели от температуры и концентрации раствора. Можно было предположить, что этот сигнал является обменным. Уменьшение ширины линии при повышении температуры свидетельствует об увеличении обмена между фторидными формами уранила. При разбавлении раствора UO_2F_2 от 40 до 15% наблюдалось смещение сигнала я.м.р. F^{19} на 5 м.д. в слабое поле. Если принять во внимание существование димеров в растворе (⁴) и то, что мостиковые атомы фтора более экранированы, а поэтому отвечающие им сигналы лежат в более сильном поле, то разбавление, приводящее к уменьшению количества димеров уранила в растворе, должно вызывать сдвиг сигнала в слабое поле. Апалогичный процесс, по-видимому, имеет место и при повышении температуры, когда разрушаются димеры и увеличивается вклад в обменный сигнал мономера, химический сдвиг которого лежит в более слабом поле. Одинаковый наклон прямых (рис. 1) указывает на идентичность процессов, протекающих в растворах различной концентрации при изменении температуры. Так как все лиганды в уранильных комплексах лежат в экваториальной плоскости

бипирамиды, то, по-видимому, обмен лигандов происходит за счет образования двудерных молекул с мостиковыми лигандами (F , H_2O). Наличие сильного обмена в растворе затрудняет выделение в спектре я.м.р. F^{19} сигналов, относящихся к отдельным уранильным формам.

Для изучения реакций обмена фтора в растворе была взята система $UO_2F_2 - UO_2(NO_3)_2 - H_2O$. Добавление незначительных количеств $UO_2(NO_3)_2$ к раствору UO_2F_2 , сдвигает сигнал я.м.р. F^{19} в слабое поле, причем этот сдвиг более сильный, чем разбавление раствора UO_2F_2 . На

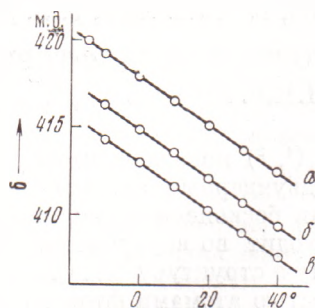


Рис. 1

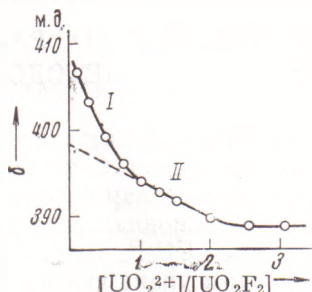


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость химического сдвига сигнала я.м.р. F^{19} водных растворов UO_2F_2 от температуры: а — 40%, б — 25%, в — 15%

Рис. 2. Изменение химического сдвига сигнала я.м.р. F^{19} от мольного отношения UO_2^{2+}/UO_2F_2 (20°)

рис. 2 приведена зависимость химического сдвига UO_2F_2 от мольного отношения UO_2^{2+}/UO_2F_2 в растворе, в котором имеет место равновесие



Химический сдвиг обменного сигнала зависит от вклада фторидных форм уранила, образующихся по реакции (А). То, что химический сдвиг не меняется при отношениях 2,5 и 3, свидетельствует о значительном смещении равновесия в сторону образования UO_2F^+ . Предположение о существовании доминирующей формы UO_2F^+ в этих растворах позволило отнести химический сдвиг $\delta = 388,6$ м.д. к UO_2F^+ (20°). Увеличение химического сдвига на участке II кривой связано с изменением содержания UO_2F^+ и UO_2F_2 , имеющих разные химические сдвиги, так что суммарное изменение химического сдвига, согласно правилу аддитивности, должно выражаться прямой линией. Эта прямолинейная зависимость сохраняется вплоть до отношения $UO_2^{2+}/UO_2F_2 = 0,75$. Отклонение в дальнейшем от прямой, вероятно, связано с появлением соединения, химический сдвиг которого лежит в более сильном поле, по-видимому, димера $(UO_2F_2)_2$. Путем экстраполяции прямолинейного участка был найден химический сдвиг молекулярной формы UO_2F_2 ($\delta = 398,2$ м.д.) и определено относительное содержание UO_2F^+ и UO_2F_2 в пределах указанных отношений.

Изменение ионной силы раствора при введении в раствор UO_2F_2 нитрата и хлорида аммония мало влияло на химический сдвиг. Наблюдалось лишь некоторое уширение сигнала, видимо, из-за увеличения вязкости или за счет замедления обмена при условии, если ионы NO_3^- и Cl^- замещают молекулы воды во внутренней сфере.

Расчет относительного содержания UO_2F^+ и UO_2F_2 в растворе при отношении UO_2^{2+}/UO_2F_2 от 0,25 до 1,5 с учетом димеризации (4) позволил найти среднее значение константы равновесия K_p , равное $0,43 \pm 0,2$. Так как константы образования фторидных форм уранила, бериллия и алюминия сравнительно близки (8), было интересно изучить перераспределение ионов фтора в водных растворах $Be(NO_3)_2 - UO_2F_2$ и $Al(NO_3)_3 - UO_2F_2$. Спектр я.м.р. F^{19} водного раствора при -15° , содержащего $Be(NO_3)_2$ и UO_2F_2 с со-

отношением 1 : 1, состоял из двух сигналов, отнесенных к BeF^+ ($\delta = 599,1$ м.д., константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{Be-F}} = 41,8$ гц) и BeF_2 ($\delta = 592,1$ м.д., $J_{\text{Be-F}} = 39,8$ гц) с соотношением интенсивностей 1 : 1,42, и одного сигнала ($\delta = 407,6$ м.д.), отнесенного к фторидным формам уранила. Равновесие в таком растворе можно представить следующим образом:



Из спектров я.м.р. F^{19} найдено, что с уранилом связано 47 %, а с бериллием 53 % фтора, находящегося в растворе. Почти равное содержание фторидных уранильных и бериллиевых форм после перераспределения фтора говорит о близости констант образования фторидов уранила и бериллия. При отношении $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 : \text{UO}_2\text{F}_2 = 1 : 0,5$ в спектре я.м.р. F^{19} наблюдались сигналы BeF^+ ($\delta = 600,3$ м.д.) и BeF_2 ($\delta = 594,1$ м.д.) с соотношением интенсивностей 2,6 : 1 и один уранильный сигнал ($\delta = 399,6$ м.д.). Зная химические сдвиги уранильных форм при двух соотношениях $\text{Be}^{2+}/\text{UO}_2\text{F}_2$ и найдя относительное содержание UO_2F^+ и UO_2F_2 , мы, используя данные я.м.р. F^{19} ⁽⁹⁾, вычислили вторую константу нестойкости уранильного фторидного комплекса K_2 , равную $(7,5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$. Исходя из этой величины и значения K_p для реакции $2\text{UO}_2\text{F}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{F}_2 + \text{UO}_2^{2+}$, мы определили первую константу нестойкости K_1 , равную $(3,3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$.

Для растворов с мольным отношением $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{UO}_2\text{F}_2 = 1 : 0,5$ в спектре я.м.р. F^{19} наблюдались два узких сигнала. Сигнал с $\delta = 585,1$ м.д. отнесен нами к AlF^{2+} , а сигнал, лежащий в более слабом поле — к AlF_2^+ ($\delta = 583,1$ м.д.). Соотношение интенсивностей $\text{AlF}^{2+}/\text{AlF}_2^+$, равное 1,8, соответствует полученному в ⁽¹⁰⁾. Увеличение расстояния между химическими сдвигами AlF^{2+} и AlF_2^+ , по сравнению с аналогичными сигналами в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaF} = 1 : 1$ ⁽¹⁰⁾, указывает на замедление обмена между этими формами, что, по-видимому, связано с присутствием UO_2^{2+} в растворе, тормозящего обмен между фторидными формами алюминия. Сигнал фторида уранила наблюдался при отношении $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{UO}_2\text{F}_2 = 1 : 1,5$, где, кроме трех сигналов AlF^{2+} ($\delta = 584,6$ м.д.), AlF_2^+ ($\delta = 582,6$ м.д.) и AlF_3 ($\delta = 575,1$ м.д.) с соотношением интенсивностей 1,5 : 7,5 : 3,5, имелся широкий сигнал в слабом поле ($\delta = 399,6$ м.д.). Для реакции $2\text{AlF}_2^+ \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + \text{AlF}^{2+}$ константа K_p равна 0,125 (ранее было найдено ⁽¹¹⁾ $K_p = 0,14$), а для реакций $\text{AlF}_2^+ \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+} + \text{F}^-$ и $\text{AlF}_3 \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+ + \text{F}^-$ значения $K_2 = 1,62 \cdot 10^{-4}$ и

Таблица 1

Константы нестойкости фторидных комплексов уранила, бериллия и алюминия, найденные методами я.м.р. F^{19} и потенциометрии

K_n	$\text{UO}_2\text{F}_n^{2-n}$		BeF_n^{2-n}		AlF_n^{3-n}	
	я.м.р.	потенциометрия ⁽¹²⁾	я.м.р. ⁽⁹⁾	потенциометрия ⁽¹³⁾	я.м.р.	потенциометрия ⁽¹⁴⁾
K_1	$(3,3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$(1 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
K_2	$(7,5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
K_3	—	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
K_4	—	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$(8,0 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$

$K_3 = 1,29 \cdot 10^{-3}$. Отношение K_2/K_3 равно 0,126 — равновесная константа для процесса $2\text{AlF}_2^+ \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + \text{AlF}^{2+}$, что хорошо согласуется с ⁽¹¹⁾. Используя данные ⁽¹¹⁾, мы получили $K_1 = 2,43 \cdot 10^{-5}$ для равновесия $\text{AlF}^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{F}^-$ и $K_4 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ для $\text{AlF}_4^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + \text{F}^-$. В системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{UO}_2\text{F}_2 = 1 : 2$, помимо указанных резонансных сигналов, был найден широкий сигнал с химическим сдвигом $\delta = 566,1$ м.д., отнесенный к форме AlF_4^- .

Как видно из данных табл. 1, константы нестойкости фторидных комплексов уранила, бериллия и алюминия, определенные методами я.м.р. F^{19} отличаются от найденных другими методами. Такое несоответствие отмечалось ранее для бериллиевых ⁽⁹⁾ и алюминиевых ⁽¹¹⁾ комплексов. В связи с тем, что метод я.м.р. F^{19} применим лишь к достаточно концентрированным растворам, в которых можно определить концентрацию отдельно каждой формы, то расхождение может быть вызвано, по-видимому, зависимостью константы нестойкости от общей концентрации солей или ионной силы раствора.

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

Поступило
25 VII 1973

Институт химии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР
Владивосток

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Н. Михайлов, А. А. Удовенко и др., ЖСХ, 13, № 4, 741 (1972).
² Ю. Н. Михайлов, А. А. Удовенко и др., ЖСХ, 13, № 5, 942 (1972). ³ В. М. Atoji, M. J. McDermott, Acta crystallogr., B26, 1540 (1970). ⁴ J. S. Jonson, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 76, 1436 (1954). ⁵ R. E. Connick, R. E. Poulson, J. Phys. Chem., 63, 568 (1959). ⁶ В. М. Вдовенко, А. И. Скобло и др., ЖНХ, 12, № 10, 2863 (1967). ⁷ Дж. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, 1, ИЛ, 1954. ⁸ Г. Шарло, Методы аналитической химии, М.—Л., 1966. ⁹ M. G. Hogben, K. Radley, L. W. Reeves, Canad. J. Chem., 48, 2960 (1970). ¹⁰ R. E. Connick, R. E. Poulson, J. Am. Chem. Soc., 79, 5153 (1957). ¹¹ N. A. Matwiyoff, W. E. Wageman, Inorg. Chem., 9, № 5, 1031 (1970). ¹² S. Ahrlund, L. Kullberg, Acta chem. scand., 25, № 9, 3457 (1971). ¹³ Ю. А. Буслаев, М. П. Густякова, ЖНХ, 10, № 7, 1524 (1965). ¹⁴ C. Brosset, J. Orring, Svensk. Kem. Tidskr., 55, 10 (1943).