

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
имени Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

РОТОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ  
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА (IV)

(02.00.04 — Физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1980

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **Р. Н. Щелоков**; доктор химических наук, старший научный сотрудник **Г. М. Ларин**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **В. В. Зеленцов**; кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник **В. М. Новоторцев**.

Ведущее предприятие — Университет дружбы народов им. П. Лумумбы.

Защита состоится 14 мая 1980 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 11 апреля 1980 г.

*Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук*

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**

## ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Координационная химия актинидов - сравнительно новая, развивающаяся область химии, имеющая специфические черты и проблемы. Наличие у атомов актинидов частично-заполненной  $5f$ -оболочки приводит, с одной стороны, к аналогии ряда свойств актинидов и лантанидов, с другой стороны, - актиниды во многом схожи по свойствам с  $d$ -элементами из-за незначительной разницы в энергиях  $5f$  и  $6d$  уровней. Такие характерные особенности координационной химии актинидов как возможность существования большого числа валентных состояний и богатая стереохимия комплексов наиболее полно проявляются у урана.

С практической точки зрения наиболее важной представляется координационная химия урана (IV) и урана (VI). Но если стереохимия урана (VI) является в настоящее время достаточно изученной областью, то сведения о геометрическом строении соединений урана (IV) немногочисленны и не систематизированы. Это связано в основном с большой трудностью получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Поэтому большое значение приобретают исследования, позволяющие делать выводы о строении комплексов по их физико-химическим характеристикам. Для изучения геометрического строения соединений переходных металлов наиболее полезными оказываются методы, основанные на исследовании электронных свойств центрального атома.

Исследование температурной зависимости статической магнитной восприимчивости имеет целый ряд преимуществ по сравнению с иными физическими методами, используемыми при изучении электронных свойств атома урана (IV), однако этот метод не получал еще широкого применения.

Цель работы состоит в установлении связи магнитных свойств комплексов урана (IV) со строением и составом их координационной сферы и определении на этой основе строения ряда соединений.

Для этого исследовалась температурная зависимость статической магнитной восприимчивости аддуктов тетрагалогенидов урана с кислородсодержащими лигандами. Выбор соединений был обусловлен тем, что галогениды урана (IV) могут образовывать большое количество комплексов с различным количеством нейтральных лигандов, и поэтому они являются удобными объектами для изучения изменений магнитных свойств комплексов при изменении их состава.

Известно, что магнитные свойства многих соединений урана (IV) с кислородсодержащими лигандами схожи, поскольку центральный атом в большинстве из них имеет координационное число восемь и координационный полиэдр представляет собой тетрагональную антипризму. Поэтому при исследовании сульфатов, пентакарбонатов и фосфатов урана (IV) внимание уделялось поиску соединений с иными магнитными свойствами, что могло служить указанием о наличии ранее неизвестных координационных полиэдров у этих соединений.

Научная новизна. Исследование температурной зависимости аддуктов тетрагалогенидов урана с нейтральными лигандами позволило впервые проследить изменения магнитных свойств и строения этих соединений в зависимости от количества нейтральных лигандов, входящих в состав комплекса. Обнаружено существенное различие магнитных свойств октаэдрических комплексов урана (IV) в зависимости от типа координации нейтральных лигандов /чис-, транс-координация/. Эти различия объяснены в рамках теории кристаллического поля. Разработана методика, позволяющая определять тип координации нейтральных лигандов в комплексах состава  $Ux_4 \cdot 2L$  по их маг-

нитным свойствам.

В ряду сульфатных комплексов урана (IV) выявлены три вида координации центрального атома. До настоящего времени для этих соединений был известен только один координационный полиэдр.

Впервые обнаружено соединение урана (IV) с координационной сферой, состоящей из шести атомов кислорода.

Практическая ценность. Результаты работы имеют значение для развития координационной химии урана (IV), так как позволяют быстро и надежно установить по магнитным свойствам комплексов состав и строение координационной сферы. Обнаруженная в результате исследования зависимость между составом комплексов, свойствами лигандов и строением координационной сферы может служить основой для целенаправленного синтеза новых веществ. Ценность работы в данном случае связана с практической значимостью координационной химии урана, которая может рассматриваться как теоретическая база целого ряда технологических и каталитических процессов.

Кроме того, результаты работы представляют интерес для разделов науки, связанных с исследованием молекулярного магнетизма актинидов, поскольку все выводы о связи структуры и свойств соединений урана (IV) справедливы и для соединений изоэлектронных транс-урановых элементов.

Методика исследования. Статическая магнитная восприимчивость исследовалась относительным методом Фарадея. В качестве эталона использовались алюминиевые навески, прокалированные Национальным Бюро Стандартов /США/. Исследования проводились в интервале температур 300-78°К. Величина восприимчивости атома урана (IV) определялась с учетом диамагнетизма лигандов. Для определения

диамагнитных поправок использовались справочные данные, но для таких лигандов как *Ant* и *Dam* поправки определялись экспериментально.

Фосфаты урана (IV) были синтезированы и охарактеризованы к.х.н. А.В.Лавровым, остальные соединения урана синтезированы группой сотрудников под научным руководством к.х.н. Г.Т.Болотовой, в том числе комплексы тетрагалогенидов урана с *Ant* и *Dam* синтезированы и охарактеризованы А.Я.Нуйкиным;

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на 13-ом Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений /Москва 1977г./, на 2-ой Всесоюзной конференции по химии урана /Москва 1978г./, на научной конференции ученых Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР /1977г./. По результатам диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 18 рисунков и список из 84 наименований использованной литературы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. В первой главе дан обзор литературы, посвященной исследованию магнитных свойств и стереохимии урана (IV). Во второй главе описывается методика эксперимента. В главах с третьей по пятую приведены результаты собственных исследований и их обсуждение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Магнитные свойства соединений урана (IV) с  
кислородсодержащими лигандами

Среди соединений урана (IV) с кислородсодержащими лигандами наибольшее количество структур изучено для сульфатов. При этом было установлено, что симметрия координационного многогранника всех этих соединений близка к  $D_{4d}$ . Проведенные нами исследования температурной зависимости сульфатов урана (IV) показали, что по своим магнитным свойствам эти соединения могут быть разделены на три группы. К первой группе можно отнести соединения:  $K_2U(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ;  $(NH_4)_4U(SO_4)_4 \cdot 3H_2O$ ;  $(CN_3H_6)_4U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ;  $U(NH_4)_8U(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$  - магнитная восприимчивость изменяется в исследованном температурном диапазоне от  $\sim 3500 \cdot 10^{-6}$  ед. СГСМ до  $\sim 8000 \cdot 10^{-6}$  ед. СГСМ. Ко второй группе относятся соединения  $Rb_4U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ;  $K_4U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  - магнитная восприимчивость которых при комнатной температуре близка к восприимчивости первой группы, однако при температуре  $78^\circ K$  она достигает только  $6000 \cdot 10^{-6}$  ед. СГСМ. К третьей группе относится соединение  $K_{10}U_2(SO_4)_9 \cdot 4H_2O$ , отличающееся от других соединений тем, что его восприимчивость при комнатной температуре и при температуре жидкого азота значительно превышает восприимчивость всех предыдущих.

Поскольку магнитная восприимчивость соединений, отнесенных к первой группе, велика и сильно зависит от температуры, то можно предположить, что эти соединения восьмикоординационные. В целом ряде исследований указывалось, что величина магнитного момента соединений урана (IV) с координационным полиэдром, представляющим

собой тетрагональную антипризму, должна лежать в пределах 2,9-3,5 М.Б. Однако, при этом не учитывалось наличие высокочастотного парамагнетизма, обусловленного взаимодействием основного состояния с возбужденным. Более целесообразным представляется подход, учитывающий наличие температурно-независимого парамагнетизма /т.н.п./. В этом случае, после вычитания из общей восприимчивости величины т.н.п., оставшаяся температурно-зависимая составляющая восприимчивости несет полную информацию об основном состоянии атома урана. Следует учесть также наличие низкосимметричных искажений координационного полиэдра, которые приводят к тому, что основное состояние атома урана (IY) почти во всех соединениях невырождено, поэтому закон Кюри-Вейсса выполняется только в ограниченном температурном диапазоне.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений, относимых к первой группе, в интервале температур 300-200°K описывается выражением:

$$\chi = \frac{C}{T} + A$$

Для всех соединений величина  $C$  равна 0,72. Константа  $A$ , определяющая вклад т.н.п., значительно отличается при переходе от соединения к соединению: для  $(NH_4)_6 U(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$   
 $A = 1100 \cdot 10^{-6}$ , для  $K_2 U(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$  -  $1400 \cdot 10^{-6}$ ,  
 $(NH_4)_4 U(SO_4)_4 \cdot 3H_2O$  -  $1500 \cdot 10^{-6}$ ,  $(CN_3H_6)_4 U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  -  
 $1700 \cdot 10^{-6}$ . Основной терм урана  $^3H_4$  в кристаллическом поле симметрии  $D_{4d}$  расщепляется на четыре дуплета  $|\pm 1\rangle$ ,  $|\pm 2\rangle$ ,  $|\pm 3\rangle$ ,  $|\pm 4\rangle$  и синглет  $|0\rangle$ . Анализ величины  $C$  указывает на то, что основным состоянием атома урана в исследованных соединениях является пара синглетов, образовавшихся в результате расщепления дуплета  $|\pm 3\rangle$ , поэтому в области высоких температур, где этим



расщеплением можно пренебречь, температурная зависимость исследованных соединений подчиняется закону Кюри-Вейсса и эффективный магнитный момент, рассчитанный с учетом наличия высокочастотного парамагнетизма, для всех соединений равен 2,4 М.Б.

Величина высокочастотной составляющей восприимчивости - определяется взаимным положением основного  $|\pm 3\rangle$  и возбужденного  $|\pm 4\rangle$  состояний.

Расщепление основного термина, зависит от геометрического строения координационного полиэдра, а следовательно и от расстояний металл-лиганд. Расстояния уран-кислород могут варьироваться при переходе от одного сульфато-комплекса к другому, так как координационная сфера комплексов может состоять из неравнозначных лигандов - моно и полидентатных, циклических и мостиковых сульфатогрупп, а также молекул воды. Величина температурно-независимой части восприимчивости  $A$  будет реагировать на замену одних атомов кислорода другими.

Существенное отличие магнитной восприимчивости соединений  $K_4U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  и  $Rb_4U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  от восприимчивости соединений первой группы, в том числе и от  $(CN_3H_6)_4U(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$  указывает на существенное различие их строения. Слабая зависимость восприимчивости от температуры для калиевого и рубидиевого диакво-тетрасульфатов урана (IV) указывает на то, что основное состояние атома урана является невырожденным, а возбужденные состояния слабо заселяются даже при высоких температурах. Подобное положение шарковских компонент основного термина может реализовываться в кристаллических полях тригональной симметрии. Поэтому с большой степенью вероятности можно предполагать изоструктурность этих соединений калиевому диакво-тетрасульфату тория, для

которого установлено координационное число девять.

Магнитная восприимчивость  $K_{10}U_2(SO_4)_9 \cdot 4H_2O$  велика и во всем интервале температур хорошо описывается выражением:

$$\chi = \frac{1,1}{T} + 1600 \cdot 10^{-6}$$

Величина магнитного момента 2,97 М.Б. близка к значению магнитного момента для атома урана (IV) в кристаллическом поле симметрии  $T_d / \mu = 2,83$  М.Б./.

Следовательно, координационный полиэдр атома урана в этом соединении - куб, состоящий из атомов кислорода. Отметим, что это очень редкий тип координации, поскольку к настоящему времени известно только одно соединение такого типа - двуокись урана.

Сведения о строении пентакарбонатов актинидов к настоящему времени отсутствуют, поэтому исследование их магнитных свойств представляло значительный интерес. Нами была изучена магнитная восприимчивость двух пентакарбонатов урана (IV)  $(CN_3H_6)_6U(CO_3)_5 \cdot 5H_2O$  и  $Na_6U(CO_3)_5 \cdot 11H_2O$ . Магнитные свойства этих соединений различаются. Магнитная восприимчивость  $(CN_3H_6)_6U(CO_3)_5 \cdot 5H_2O$  описывается в интервале температур 290-200°K выражением  $\chi = \frac{0,72}{T} + 600 \cdot 10^{-6}$ , то есть температурная зависимость восприимчивости та же, что и у соединений с координационным числом восемь. Свойства натриевого пентакарбоната отличаются не только от свойств гуанидиевого, но и от всех исследованных ранее соединений урана (IV). Его статическая магнитная восприимчивость в интервале температур 300-200°K подчиняется закону Кюри-Вейсса, при более низких температурах незначительно увеличивается, а ниже 90°K становится постоянной. Малая восприимчивость и отсутствие температурной зависимости указыва-

ет на то, что основное состояние центрального атома немагнитное, а возбужденные состояния при температурах ниже  $90^{\circ}\text{K}$  не заселяются. Подобная ситуация не может реализоваться в соединениях, обладающих координационными полиэдрами кубической, октаэдрической и тетрагональной симметрии. В связи с этим анализируется возможность гексагональной симметрии координационной сферы этого соединения.

Исследование магнитной восприимчивости  $\text{UP}_2\text{O}_7$  /кубическая модификация/ и  $\text{U}(\text{PO}_3)_4$  /псевдоромбическая модификация/ обнаружило резкое различие их свойств. Магнитная восприимчивость  $\text{U}(\text{PO}_3)_4$  описывается выражением  $\chi = \frac{0,72}{T} + 2100 \cdot 10^{-6}$ , откуда следует, что его координационный полиэдр - тетрагональная антипризма. Отличие температурной зависимости этого соединения от зависимости восприимчивости сульфатов урана с тем же координационным многогранником, заключается в том, что во всем интервале температур экспериментальные значения хорошо описываются уравнением восприимчивости  $\chi = \frac{0,72}{T} + 2100 \cdot 10^{-6}$ . Следовательно, координационный многогранник фосфата имеет меньшие искажения, чем многогранники сульфатов. Большая величина  $A$  объясняется тем, что возбужденное состояние  $|\pm 4\rangle$  расположено близко к основному  $|\pm 3\rangle$

Магнитная восприимчивость  $\text{UP}_2\text{O}_7$  не зависит от температуры и составляет  $1500 \cdot 10^{-6}$  ед, СГСМ. Подобное магнитное поведение свойственно октаэдрическим соединениям урана (IV). Например, при низких температурах восприимчивость  $[\text{UCl}_6]^{2-}$  равна  $2050 \cdot 10^{-6}$ ,  $[\text{UJ}_6]^{2-} - 2150 \cdot 10^{-6}$ ,  $[\text{UBr}_6]^{2-} - 2250 \cdot 10^{-6}$ , но в отличие от  $\text{UP}_2\text{O}_7$  восприимчивость этих комплексов в области  $T \sim 300^{\circ}\text{K}$  зависит от температуры. Это различие легко объясняется. Основной

вклад в восприимчивость октаэдрических комплексов вносит температурно-независимый парамагнетизм, обусловленный взаимодействием основного магнитного состояния с первым возбужденным. Разница в энергиях этих состояний  $\Delta E$ , определенная из магнитных исследований для  $[UCl_6]^{2-}$ , равна  $1150 \text{ см}^{-1}$ . Кристаллическое поле создаваемое атомами кислорода, сильнее, чем атомами галогенов. Величина  $\Delta E$ , полученная нами для  $UP_2O_7$ , равна  $1450 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому при температурах ниже  $300^\circ\text{K}$  возбужденное состояние не заселяется.

Магнитные свойства аддуктов тетрагалогенидов урана с кислородсодержащими лигандами

В настоящее время известно значительное количество комплексов тетрагалогенидов урана:  $UX_4 \cdot 2L$ ;  $UX_4 \cdot 4L$ ;  $UX_4 \cdot 6L$ ;  $UX_4 \cdot 8L$ ;  $UX_4 \cdot 2$ ;  $UX_4 \cdot 1,5Z$ ;  $UX_4 \cdot 4Z$  где  $X = Cl, Br, I, F$  - монидентатный,  $Z$  - бидентатный нейтральный лиганд. Магнитные свойства этих соединений отличаются большим разнообразием. С целью исследования влияния состава комплекса на его магнитные свойства нами была исследована статическая магнитная восприимчивость различных комплексов галогенидов урана (IV) с антипирином /1-фенил-2,3 диметилпиразолоном/ и его бидентатным аналогом - диантипирилметаном, который представляет собой две молекулы антипирина, связанные метиленовым мостиком.

Магнитные свойства комплексов  $UCl_4 \cdot 2Ant$ ,  $UBr_4 \cdot 2Ant$ ,  $UCl_4 \cdot Dam$ ,  $UBr_4 \cdot Dam$ , исследованные в интервале температур  $300-78^\circ\text{K}$ , имеют следующие особенности:

- магнитная восприимчивость всех исследованных соединений, за исключением  $UBr_4 \cdot 2Ant$  слабо зависит от температуры;

- восприимчивость хлоридов меньше, чем восприимчивость бромидов ;

- магнитная восприимчивость комплексов с  $Dam$  ниже, чем восприимчивость комплексов с  $Ant$  .

- магнитная восприимчивость  $UBr_4 \cdot Dam$  имеет максимум при температуре  $\sim 200^\circ K$ .

Слабая зависимость восприимчивости от температуры может быть объяснена немагнитным характером основного состояния центрального атома. Именно такая ситуация реализуется в случае комплексов, имеющих октаэдрическую симметрию координационной сферы. Причем, с увеличением силы поля лигандов разница в энергиях основного состояния  $A_{1g}$  и первого возбужденного  $T_{1g}$  увеличивается, что приводит к уменьшению величины восприимчивости.

По своим магнитным свойствам рассмотренные нами комплексы схожи с  $[UCl_6]^{2-}$  и  $[UBr_6]^{2-}$ , следовательно, могут быть отнесены к шестикоординационным. Однако следует объяснить, почему величина комплексов с  $Ant$  выше, а в случае  $UX_4 \cdot Dam$  ниже, чем восприимчивости соответствующих комплексов  $[UX_6]^{2-}$ . Рассмотрим как отразится на магнитных свойствах комплекса замена двух атомов в координационной сфере, состоящей из шести атомов галогенов, на атомы кислорода. Поскольку атомы кислорода создают более сильное кристаллическое поле, то магнитная восприимчивость комплекса должна была бы уменьшиться. Тем не менее для большинства известных соединений наблюдается увеличение восприимчивости. Это связано с тем, что замена двух атомов галогенов, находящихся в транс-положении, на кислороды приводит к существенному искажению координационного полиэдра. Следовательно, его симметрия и симметрия поля лигандов понизится до

$D_{4h}$ . Понижение симметрии координационного многогранника и приводит к различию магнитных свойств комплексов  $UX_4 \cdot 2\ell$  и  $[UX_6]^{2-}$ . Тетрагональные искажения координационной сферы отличаются у комплексов с разными нейтральными лигандами. Этим объясняется индивидуальность магнитных свойств комплексов с транс-координацией нейтральных лигандов.

В теории электронной спектроскопии подобное влияние природы лигандов на искажение октаэдрических комплексов иллюстрируется с помощью спектروхимических рядов. Известно, что существует корреляция между положениями лиганда  $\ell$  в спектروхимическом ряду и величиной магнитной восприимчивости комплекса  $UX_4 \cdot 2\ell$ . Исходя из этого можно было бы предположить, что различие в восприимчивости комплексов  $UX_4 \cdot 2Ant$  и  $UX_4 \cdot 2am$  связано с разницей свойств нейтральных лигандов. По нашему мнению, это мало вероятно, поскольку функциональные группировки лигандов, взаимодействующие с центральным атомом, одинаковы. Изменение в свойствах  $Ant$  при связывании двух молекул метиленовым мостиком незначительно, поэтому не могут быть причиной, ответственной за существенные отличия магнитных свойств комплекса.

Различие в магнитных свойствах комплексов может быть обусловлено также тем, что в координационной сфере атома урана в соединениях  $UX_4 \cdot 2Ant$  карбонильные атомы кислорода находятся в транс-положении, а в  $UX_4 \cdot 2am$  в цис-положении. Сравнение восприимчивости комплекса  $UCl_4 \cdot 2am$  и единственного исследованного ранее комплекса с бидентатным лигандом  $UCl_4 \cdot hmma / hmma - d,d - \text{диметилмалонамид}$  показывает, что их величина совпадают. Она также близка к восприимчивости единственного комплекса состава  $UX_4 \cdot 2\ell$  с установленной цис-координацией нейтральных ли-

гандов  $UCl_4 \cdot 2Ph_3PO$ . То, что у всех трех комплексов нейтральные лиганды существенно различаются по своему строению и свойствам, а величины восприимчивости близки, позволяет сделать предположение о слабой зависимости магнитных свойств комплекса от природы нейтральных лигандов в случае цис-координации функциональных группировок.

Для четырехвалентного урана не было известно шести-координационных комплексов, содержащих в координационной сфере четыре атома кислорода и два атома галогена. В связи с этим большой интерес представляет соединение  $UCl_4 \cdot 4Ant$ . Известно, что магнитная восприимчивость тетрагалогенидов состава  $UX_4 \cdot 4E$  в интервале температур меняется от  $\sim 3000 \cdot 10^{-6}$  до  $6000 \cdot 10^{-6}$  ед. СГСМ, поэтому считается, что координационное число урана в этих соединениях больше шести. Магнитная восприимчивость  $UCl_4 \cdot 4Ant$  мала, и слабо зависит от температуры, что характерно для шести-координационных соединений урана. Если бы координационная сфера центрального атома в этом соединении состояла из двух атомов кислорода и четырех атомов хлора, то его восприимчивость была бы близка к восприимчивости  $UCl_4 \cdot 2Ant$  или  $UCl_4 \cdot 2am$ . Поскольку восприимчивость  $UCl_4 \cdot 4Ant$  отличается от восприимчивости как первого так и второго, то ему можно присписать следующее строение  $[UCl_2 \cdot 4Ant] \cdot Cl_2$ . Это предположение подтверждается тем, что магнитные свойства комплекса  $U(NCS)_4 \cdot 4Ant$  существенно отличаются от свойств  $UCl_4 \cdot 4Ant$ . Восприимчивость последнего и целого ряда тиоцианатных и селеноцианатных комплексов состава  $UX_4 \cdot 4E$ , где  $X = NCS, NCS_e$  исследованных нами, сильно зависит от температуры, что позволяет предположить их изоструктурность с соединением  $U(NCS)_4 \cdot 4Ph_3PO$ . Координационная сфера центрального ато-

ма в этом соединении состоит из четырех атомов азота и четырех атомов кислорода.

Магнитные свойства комплексов  $UBr_4 \cdot 3Dam$ ,  $UBr_4 \cdot 6Ant$  и  $UCl_4 \cdot 6Ant$  отличаются как от свойств шестикоординационных, так и восьмикоординационных соединений. Анализ литературных и полученных нами экспериментальных данных показал то, что магнитные свойства соединений состава  $UCl_4 \cdot 6L$  существенно зависят от свойств нейтральных и ацидных лигандов. По нашему мнению, это связано со способностью нейтральных лигандов вытеснять атомы галогенов на внешнюю сферу. Причем, такие лиганды как  $Me_3AsO$  могут полностью вытеснять атомы брома из внутренней сферы и образовывать координационный полиэдр, состоящий из атомов кислорода. Антипирин обладает меньшей способностью к вытеснению атомов галогенов и поэтому по своим магнитным свойствам комплексы с антипирином схожи с семикоординационным соединением  $UCl_4 \cdot 6Me_3PO$ .

Магнитная восприимчивость комплексов  $UBr_4 \cdot 3Dam$ ,  $UBr_4 \cdot 6Ant$  различается. Несмотря на то, что при комнатной температуре восприимчивость  $UBr_4 \cdot 3Dam$  меньше, чем  $UBr_4 \cdot 6Ant$  температурная зависимость восприимчивости этого комплекса сильнее и уже при температуре  $78^\circ K$  она выше восприимчивости  $UBr_4 \cdot 6Ant$ . Подобное отличие магнитных свойств указывает на разницу геометрического строения этих комплексов, несмотря на то, что функциональные группы нейтральных лигандов одинаковы.

Магнитная восприимчивость соединений  $UCl_4 \cdot 4Dam$  зависит от температуры и в исследованном интервале подчиняется закону Кюри-Вейсса с постоянными Вейсса: для хлорида  $\theta = -154^\circ$ , для бромида  $\theta = -120^\circ$  и для иодида  $\theta = -96^\circ$ , величины магнитных моментов близки для всех соединений  $\mu = 3,24; 3,28; 3,26$  М.Б.,



соответственно. Из близости магнитных моментов следует, что при замене атомов галогенов не происходит существенного изменения в координационной сфере соединений, поскольку она состоит только из атомов кислорода, и замена атомов галогенов на внешней сфере слабо сказывается на структуре ближайшего окружения атома урана. Сравнение магнитных свойств этих соединений со свойствами восьмикординационных соединений позволяет предположить, что симметрия их координационного полиэдра близка к  $D_{2d}$ .

Магнитная восприимчивость шестикординационных соединений урана

До настоящего времени в работах, посвященных изучению связи магнитных свойств соединений с их строением, рассматривались соединения с координационной сферой, состоящей из атомов одного вида, чаще всего атомов кислорода и галогенов. Но поскольку для многих классов соединений возможны координационные полиэдры, состоящие из различных атомов, нами было изучено влияние кристаллических полей симметрии  $D_{4h}$  и  $C_{2v}$  на магнитные свойства атома урана (IV). Кристаллические поля этой симметрии могут создаваться лигандами в шестикординационных аддуктах тетрагалогенидов урана состава  $UX_4 \cdot 2\ell$  при транс- и цис-координации нейтральных лигандов соответственно.

При анализе влияния кристаллического поля на атом урана (IV) мы исходили из предположения, что полный момент  $J$  является хорошим квантовым числом и пренебрегали смешиванием возбужденных термов с состояниями основного  $^3H_4$  - терма. Гамильтониан кристаллического поля в случае симметрии  $D_{4h}$  может быть записан в виде:

$$H_{кр} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4$$

где  $O_m^n$  - операторы-эквиваленты Стивенса ;  
 $B_m^n$  - параметры кристаллического поля.

Под действием потенциала  $H_{кр}$  девятикратно вырожденный нижний терм  ${}^3H_4$  на два двукратно вырожденных  $E_g$  состояния и пять невырожденных  $2A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}$ . Были найдены значения энергий этих состояний как функции параметров кристаллического поля.

Магнитная восприимчивость для атома в кристаллическом поле описывается формулой Ван-Флека:

$$\chi_\lambda = \frac{N \sum_i \frac{A_i^2}{kT} - 2B_i}{\sum_i e^{-\frac{\Delta_i}{kT}}} \quad A_i = \beta \langle \psi_i | g J_\lambda | \psi_i \rangle$$

$$\Delta_i = E_i - E_0 \quad \lambda = x, y, z \quad B_i = \frac{\sum_n \beta^2 |\langle \psi_i | g J_\lambda | \psi_n \rangle|^2}{E_i - E_n}$$

Чтобы определить состояние, вносящее вклад в восприимчивость, были найдены волновые функции расщепленного термина  ${}^3H_4$  и определены матричные элементы оператора магнитного момента  $gJ$ . Для основного и двух ближайших возбужденных состояний отличными от 0 оказываются следующие матричные элементы оператора магнитного момента:  $\langle \psi(A_{1g}^{(1)}) | g J_z | \psi(A_{2g}) \rangle, \langle \psi(A_{1g}^{(1)}) | g J_{x,y} | \psi(E_g^{(1)}) \rangle, \langle \psi(E_g^{(1)}) | g J_z | \psi(E_g^{(1)}) \rangle$ . Следовательно, при низких температурах, когда заселено только основное состояние, может наблюдаться лишь высокочастотный парамагнетизм, независимый от температуры. С ростом температуры будут заселяться возбужденные состояния, и это приведет к возникновению температурной зависимости высокочастотной части восприимчивости, а с увеличением заселенности состояния  $E_g$  появится вклад низкочастотного парамагнетизма.

В полях октаэдрической симметрии для компонент восприимчи-

ности выполняется соотношение  $\chi_x = \chi_y = \chi_z$ , и поэтому средняя величина восприимчивости совпадает со значением одной из компонент. При наличии тетрагональных искажений кристаллического поля усредненная восприимчивость порошка определяется следующим выражением:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}, \text{ где } \chi_{\parallel} \text{ совпадает с } \chi_z, \text{ а } \chi_{\perp} = \chi_{x,y}.$$

С ростом тетрагональных искажений взаимное расположение основного состояния  $A_{1g}^{(1)}$  и возбужденного  $A_{2g}$  изменяется существенно, а положение уровня  $E_g^{(1)}$  меняется слабо. Поэтому изменение величины средней восприимчивости происходит в основном за счет ее компоненты  $\chi_{\parallel} = \chi_z$ . Если происходит заселение состояния  $E_g^{(1)}$  и появляется вклад низкочастотного парамагнетизма, то он также влияет на восприимчивость компоненты  $\chi_z$ . Следовательно, для качественного объяснения влияния тетрагональных искажений на магнитные свойства шестикординатных комплексов достаточно рассматривать поведение одной компоненты восприимчивости  $\chi_z$ .

Значение высокочастотной составляющей зависит от того на сколько удалены друг от друга основное состояние  $A_{1g}^{(1)}$  и  $A_{2g}$ . Если  $B_2^{\circ} > 0$ , то с ростом этого параметра величина  $\Delta E = E(A_{1g}^{(1)}) - E(A_{2g})$  увеличивается и величина восприимчивости уменьшается. Если  $B_2^{\circ} < 0$ , то происходит обращение двух уровней  $A_{2g}$  и  $E_g^{(1)}$  и с ростом  $|B_2^{\circ}|$ ,  $\Delta E$  уменьшается, поэтому величина восприимчивости возрастает. Поскольку различные нейтральные лиганды в случае транс-координации вызывают различные тетрагональные искажения октаэдрического комплекса, то этим и объясняется изменение магнитных свойств в ряду комплексов  $Ux_4 \cdot 2L$ .

В случае цис-координации нейтральных лигандов симметрия

координационной сферы понижается до  $C_{2v}$ . В поле ромбической симметрии основной  $^3H_4$ -терм расщепится на девять невырожденных состояний:  $3A_1$ ,  $2A_2$ ,  $2B_1$ ,  $2B_2$ . Были найдены значения энергий этих состояний как функции девяти параметров кристаллического поля. Так как все состояния невырождены, то магнитная восприимчивость должна определяться только высокочастотными членами, и ее температурная зависимость будет обусловлена только изменением заселенности различных состояний. По нашему мнению следует рассмотреть еще одно явление, которое может существенно повлиять на температурную зависимость восприимчивости.

Известно, что у атомов с четным числом неспаренных электронов возможно наличие двух типов вырожденных состояний. Первый тип таких состояний, например дублетов, может существовать тогда, когда симметрия кристаллического поля выше ромбической. Состояния второго типа возникают при случайном вырождении. Такие состояния также могут обуславливать наличие низкочастотного парамагнетизма, если матричные элементы  $\langle \psi_i | g \tau_z | \psi_k \rangle / 4\mu_B$  и  $\psi_k$  волновые функции невырожденных состояний / будут отличны от нуля. Важно отметить, что для этого не требуется абсолютного равенства энергий двух состояний, достаточно, чтобы разница в их энергиях была не очень велика /порядка  $g\mu_B$  /.

Из-за большого количества параметров кристаллического поля более подробное и точное объяснение магнитных свойств соединений, имеющих симметрию  $D_{4h}$  и  $C_{2v}$  затруднительно. Поэтому рассмотрим упрощенную модель, которая даст возможность понять общие закономерности изменения магнитных свойств соединений с различным типом координации нейтральных лигандов.

Для определения величины и знака параметров кристаллического поля можно воспользоваться моделью точечных зарядов, в которой действие лигандов на центральный атом сводится к созданию электростатического поля зарядами, имеющими координаты лигандов. Будем считать, что все расстояния уран-лиганд равны. Различие атомов, образующих координационный полиэдр учтем с помощью различных эффективных зарядов для разных лигандов.

Пусть четыре атома, образующие координационную сферу, имеют заряд  $q$ , а два -  $q + \Delta q$ . Так как для кристаллического потенциала такой системы существенна только сумма зарядов, находящихся на одной оси, то симметрия гамильтониана кристаллического поля в случае как цис- так и транс-расположения оказывается одинаковой  $D_{4h}$ , несмотря на то, что реальная симметрия цис-комплекса  $C_{2v}$ . Параметры кристаллического поля  $B_4^0$ ,  $B_4^4$ ,  $B_6^0$ ,  $B_6^4$ , при переходе от системы с одним типом координации к другой при малых значениях  $\Delta q$  меняются незначительно. Этого нельзя сказать о параметре тетрагонального искажения, поскольку  $B_{2, \text{транс}}^0 = -2B_{2, \text{цис}}^0$ . Следовательно, при изменении типа координации меняется не только величина параметра, но и его знак.

Особенности магнитных свойств комплексов с цис- и транс-координацией нейтральных лигандов демонстрируются диаграммой приведенной на рис. 1.

Малая величина восприимчивости и ее слабая зависимость от температуры при цис-, транс-координации нейтральных лигандов объясняется тем, что парамагнетизм этих соединений определяется взаимным положением основного состояния  $A_{1g}^{(1)}$  и  $A_{2g}$ . Поэтому при низких температурах в обоих случаях должен наблюдаться только температурно-независимый парамагнетизм. Из рисунка видно, что

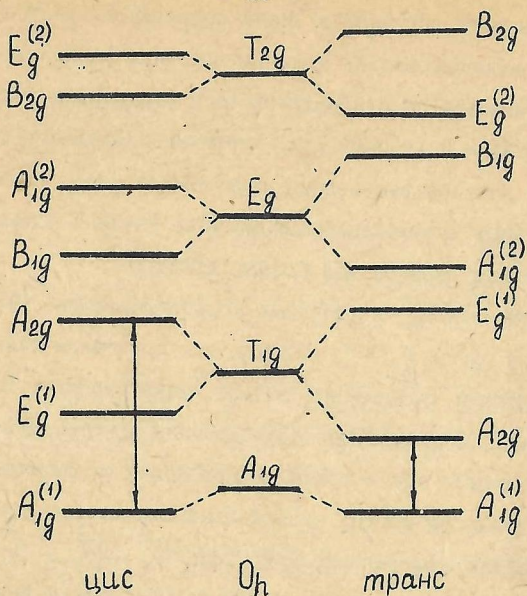


Рис. 1.

взаимное положение двух возбужденных состояний  $A_{2g}$  и  $E_g^{(1)}$  для комплексов с разной координацией будет различным. Поэтому при условии равенства кубических параметров кристаллического поля и  $\Delta q > 0$  магнитная восприимчивость комплексов с транс-координацией зарядов  $q + \Delta q$  будет выше, чем восприимчивость комплексов с цис-координацией. Поскольку  $B_2^{\circ} \text{ транс} = 2|B_2^{\circ} \text{ цис}|$ , то становится понятным, почему при транс-координации зарядов  $q + \Delta q$  влияние величины  $\Delta q$  оказывается более существенным. И наконец, в случае цис-координации зарядов  $q + \Delta q$  первое возбужденное состояние парамагнитно, что может привести к появлению максимума парамагнитной восприимчивости.

В реальных комплексах состава  $MX_4 2\ell$ ; где  $\ell$  - нейтральный кислородсодержащий лиганд, при цис-координации нейтрального

лиганда должна возникать ромбическая составляющая кристаллического поля, но она, по видимому, невелика. Это предположение подтверждается наличием максимума парамагнитной восприимчивости у комплекса  $UBr_4 \cdot 2am$ .

Поскольку различия в магнитных свойствах комплексов с различным типом координации нейтральных лигандов могут быть обнаружены экспериментально, можно предложить следующую методику определения координации таких лигандов в комплексах состава  $UX_4 \cdot 2L$ . Если магнитная восприимчивость комплекса больше или равна восприимчивости  $[UX_6]^{2-}$ , то в этом комплексе нейтральные лиганды координируются в транс-положении, если же восприимчивость комплекса ниже, то более вероятной является цис-координация нейтральных лигандов. Дополнительным подтверждением цис-координации нейтральных лигандов может служить наличие максимума парамагнитной восприимчивости.

#### ВЫВОДЫ

1. В широком интервале температур исследованы магнитные свойства сульфатов, карбонатов, фосфатов, а также аддуктов тетрагалогенидов урана с антипирином и диантипирилметаном.

2. Исследование статической магнитной восприимчивости сульфатов урана (IV) позволило установить:

а. Большинство из исследованных соединений имеют координационное число восемь. Координационный полиэдр этих соединений представляет собой искаженную тетрагональную антипризму. Отклонение температурного хода восприимчивости при низких температурах от закона Кюри-Вейсса объяснено наличием искажений координационного полиэдра, возникающих за счет неэквивалентности атомов

кислорода, входящих в координационную сферу.

б. Обнаруженное резкое отличие магнитной восприимчивости калиевого и рубидиевого диакво-тетрасульфатов урана (IV) от гуанидониевого объяснено различным строением этих соединений - в первых двух координационное число, по-видимому, равно девяти, а для последнего установлено координационное число восемь.

в. Показано, что координационным полиэдром соединения  $K_{10}U(SO_4)_9 \cdot 4H_2O$  является куб, состоящий из атомов кислорода, аналогичный обнаруженному ранее у двуокиси урана.

3. На основе исследования фосфатов урана впервые доказано существование соединений урана (IV) с координационным полиэдром, представляющим собой кислородный октаэдр.

4. Обнаружено, что аддукты тетрагалогенидов урана с антипирином и диантипирилметаном существенно различаются по магнитным свойствам. Это обусловлено тем, что в шестикоординационных соединениях состава  $UX_4 \cdot 2Ant$  молекулы антипирина координируются в транс-положении, а функциональные группировки диантипирилметана координируются в цис-положении в соединении  $UX_4 \cdot Dam$

5. На основании анализа магнитных свойств комплекса состава  $UCl_4 \cdot 4Ant$  установлено, что координационная сфера центрального атома состоит из четырех атомов кислорода и двух атомов хлора.

6. Обнаружено, что у шестикоординационных аддуктов тетрагалогенидов урана с кислородсодержащими лигандами при транскоординации нейтральных лигандов величина магнитной восприимчивости существенно зависит от свойств нейтрального лиганда, а при цис-координации подобная зависимость практически отсутствует. Это явление качественно объяснено в рамках теории кри-



таллического поля.

7. Установлено, что магнитные свойства соединений существенно различаются при координации нейтральных лигандов в цис- или транс-положении. На основе этого различия разработана методика, позволяющая определять координацию нейтральных лигандов в шести-координационных аддуктах тетрагалогенидов урана.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. В.К.Ильин, А.В.Лавров, И.В.Тананаев, А.В.Ротов. Синтез и исследование фосфатов урана. Химия и технология редких, цветных металлов и солей. Тезисы докладов. Фрунзе, 1977, с.160-161.

2. В.К.Ильин, А.В.Лавров, И.В.Тананаев, А.В.Ротов. Исследование процесса восстановления водородом фосфатов урана. Журнал неорганической химии, 1977, т.22, с.2088-2093.

3. А.В.Ротов, А.Я.Нуйкин, Г.Т.Болотова, Г.М.Ларин, Р.Н.Щелоков. Исследование строения тетрагалогенидов урана с антипирином и диантипирилметаном. 13-е Всесоюзное Чугаевское совещание по химии координационных соединений. Тезисы докладов. Москва, 1978, с.340.

4. Р.Н.Щелоков, Г.Т.Болотова, А.Я.Нуйкин, А.В.Ротов. Некоторые соединения галогенидов урана (IV) с антипирином и диантипирилметаном. 2-ая Всесоюзная конференция по химии урана. Тезисы докладов. Москва, 1978, с.134-135.

5. Р.Н.Щелоков, Г.Т.Болотова, А.В.Ротов, А.Я.Нуйкин, Г.М.Ларин. Магнитная восприимчивость и строение комплексных галогенидов урана (IV) с антипирином и диантипирилметаном. Доклады АН СССР, 1978, т.242, с.887-890.

Б. Р.Н.Щелоков, Г.Т.Болотова, А.Я.Нуйкин, Н.А.Голубкова,  
А.В.Ротов. Взаимодействие галогенидов урана (У1) и урана (У2) с  
антипирином и диантипириметаном. Координационная химия, 1979,  
т.5, с.405-409.

Т 07073 от 8/IV-80 г.      Заказ 406      Тираж 150      Объем 1,5 п. л.

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева