

ОЖ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КАРМАНОВСКАЯ НИНА БОРИСОВНА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФИТОВ УРАНИЛА

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1982

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

Научные руководители: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
К.А. Авдусевская;
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
И.А. Розанов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Д.Н. Суглобов;
кандидат химических наук
О.М. Иванова

Ведущее предприятие: Московский химико-технологический
институт им. Д.И. Менделеева

Защита состоится "24" марта 1982 г. в 10 часов на
заседании Специализированного Совета по присуж-
дению ученой степени кандидата наук в Институте общей и неоргани-
ческой химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Адрес: 117071 Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "23" февраля 1982 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета
кандидат химических наук

Аленчикова И.Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В неорганической химии к актуальным относятся работы, результаты которых расширяют и углубляют знания об основных классах неорганических соединений. Поэтому вполне актуальным является проведенное в данной работе исследование фосфитов уранила, немногочисленные и поверхностные сведения о которых опубликованы около полувека назад.

Одна из главных целей неорганической химии формулируется как получение соединений с заранее заданными свойствами. Однако, на современном этапе возможности предсказания базируются, в основном, на анализе и обобщении экспериментального материала, то есть на выявлении закономерностей изменения свойств в ряду однотипных соединений. В соответствии с этим, именно систематическое и последовательное изучение механизма и особенностей взаимодействия компонентов при образовании тех или иных типов соединений, является основой создания или улучшения технологических процессов, а также основой получения материалов.

Отводя главную роль решению прикладных задач, не следует, очевидно, умалять значение исследований, проводимых с познавательной целью, например с целью выяснения условий образования и выделения ранее неописанных соединений, тем более, что трудно предвидеть дальнейшую судьбу результатов подобного исследования.

Несмотря на неослабевающий в течение долгих лет интерес к изучению химии уранила, его фосфористокислые соединения оказались вне сферы внимания исследователей, вследствие этого отсутствуют самые общие сведения об условиях их образования, составе и свойствах. Это обстоятельство еще раз подтверждает актуальность темы данной работы.

Цель работы. Цель диссертационной работы состояла в том,

чтобы на основании исследования взаимодействия уранил- и фосфит-ионов при разных соотношениях компонентов и изменяющейся кислотности среды, в присутствии различных катионов, ацидо- и нейтральных лигандов (амидов), выяснить условия образования различных типов фосфитов уранила, а затем выделить и идентифицировать представителей указанных типов соединений.

В задачу работы входило также исследование химических свойств вновь выделенных соединений, их термической устойчивости и строения. Особое внимание при синтезе уделяли получению соединений в виде монокристаллов пригодных для рентгеноструктурного анализа, поскольку знание структурных особенностей помогает лучше понять свойства выделенных и, в какой-то мере, оценить возможности синтеза новых соединений.

Из-за отсутствия у фосфитов аналогов, планировали провести сопоставление фосфитов уранила с его сульфитами и селенитами. Для указанных трех классов соединений можно было ожидать определенного сходства, вследствие близости констант диссоциации соответствующих двухосновных кислот и некоторого структурного подобия анионов.

Научная новизна. Установлены условия образования основных, средних и кислых простых и смешанных фосфитов уранила. Выделено и идентифицировано около пятидесяти ранее не известных соединений уранила. Приведены методики синтеза всех полученных соединений, а для некоторых амидфосфитоуранильных комплексов - условия их получения в виде монокристаллов.

Получена, не имеющая описанных в литературе аналогов, кислая соль с разнородными ацидолигандами, которую условно можно представить как $H_2[(UO_2)_2(HPO_3)_2C_2O_4] \cdot 9H_2O$.

Впервые получены амидсодержащие соединения с кислыми (протонированными) ацидолигандами - HPO_4^{2-} и $H_2PO_3^-$ состава

$[UO_2HPO_4(UR)_2]$ и $[UO_2(H_2PO_3)_2 \cdot H_2O] \cdot 2TMUR$. Для кристаллосольвата с тетраметилкарбамидом структурным методом подтверждено нахождение амида во внешней сфере.

Установлено, что в фосфитах уранила фосфитогруппа почти всегда связана с тремя различными атомами урана. Этот, наиболее предпочтительный для HPO_3^{-2} способ координации, в основном определяет возможность образования тех или иных соединений и их устойчивость.

Получен ряд амидоселенитоуранильных соединений и тем самым показана принципиальная возможность выделения амидных комплексов для соединений, которые, подобно UO_2SeO_3 , аквакомплексов не образуют. Таким образом дополнены сведения о механизме образования амидных комплексов путем изменения координационного числа урана и дентатности ацидוליганда.

Практическое значение. По описанным методикам могут быть получены выделенные в работе и однотипные с ними соединения. Для идентификации многих из них можно использовать приводимые в работе дифрактограммы и ИК-спектры.

Образование не известных ранее $M_4(UO_2)_4(P_2O_7)_3$ при прокаливании $M_2(UO_2)_2(HPO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($M = K, Rb, Cs$) показывает, что нагревание фосфитов может явиться способом получения некоторых фосфатов.

Результаты выполненного исследования могут быть использованы в лекционном материале по координационной химии уранила.

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на Микросимпозиуме по химии фосфора в ЦИНХ (Берлин, 1977), на II Всесоюзном совещании по неорганической кристаллохимии (Тбилиси, 1980 г.), на V Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов" (Ленинград, 1981 г.),

докладывались на ежегодных конференциях научных сотрудников ИОНХ АН СССР им. Н.С. Курнакова (1975 г. и 1980 г.).

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ.

Объем работ. Диссертация изложена на 110 страницах машинописного текста, иллюстрирована 31 рисунками и 10 таблицами. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 80 наименований научных публикаций.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой части приводятся имеющиеся в литературе немногочисленные сведения о фосфитах урана, краткие сведения о фосфористой кислоте, о строении и термической устойчивости фосфитов. В небольшом объеме приведены данные о типах существующих сульфитов и селенитов уранила. Обсуждены высказываемые в литературе мнения о механизме образования соединений уранила с амидами как представителями нейтральных лигандов.

Во второй части приводятся результаты экспериментальных исследований. Глава первая содержит сведения о методах исследования, анализа и об исходных веществах.

Условия образования соединений устанавливали методом растворимости И.В. Тананаева, а также с помощью приемов препаративной химии.

Под действием ультрафиолетовых лучей все фосфиты уранила претерпевают разложение, сопровождающееся частичным восстановлением урана до $U(IV)$ и окислением фосфора до $P(V)$. Особенно светочувствительны кислые фосфиты, поэтому их следует хранить в темных банках, а при работе с ними по возможности избегать солнечного света.

Для исследования свойств выделенных соединений и их идентификации применяли методы термографии, качественной ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа и, в отдельных случаях, метод хроматографии на бумаге и кристаллооптический метод.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR -20 в области 400-4000 см^{-1} с применением обычной методики растирания с вазелиновым маслом. Термограммы записывались на установке, сконструированной в ИОНХ АН СССР, в воздушной атмосфере в интервале температур 20-800°C. Диффрактограммы получены на диффрактометре ДРОН-1. Рентгеноструктурный анализ выполнен Ю.Н. Михайловым с сотрудниками (ИОНХ АН СССР) на автоматическом диффрактометре "Синтекс-Р2₁-Фортран" ($\lambda \text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, сканирование $\theta - 2\theta$ в интервале углов от 4-х до 65° со скоростью 3-2,93 град/мин.).

Синтез и исследование основных, средних и однозамещенного фосфита уранила

По литературным данным рентгеноаморфный $\text{UO}_2\text{HPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаждается при взаимодействии ацетата уранила и H_3PO_3 . Образование основных и однозамещенного фосфитов обнаружено не было.

Воспроизведение литературных данных подтвердило, что при смешивании эквимолекулярных количеств ацетата уранила и H_3PO_3 количественно выделяется двухводный фосфит. Однако, предположив возможность существования основных фосфитов, мы исследовали твердые фазы, образующиеся при добавлении к раствору ацетата фосфористой кислоты в количествах меньших эквимолекулярного. Было установлено, что из разбавленных растворов $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,1-0,005 \text{ M}$ и увеличении $\text{H}_3\text{PO}_3 : \text{UO}_2^{2+} (n)$ от 0,25 до I выделяются рыхлые

желтые осадки переменного состава: $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_4(\text{HPO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, $\text{UO}_2\text{HPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Непрерывное изменение состава осадков объясняется, очевидно, тем, что твердые фазы представляют собой смеси основных фосфитов различного состава, либо смеси основных фосфитов со средней солью. Количество гидроксильных групп в осадках устанавливали в соответствии с принципом электронейтральности. Их присутствие легко обнаруживается качественной реакцией с раствором KF , приводящей к повышению pH раствора.

Характерной особенностью основных фосфитов, отличающей их от $\text{UO}_2\text{HPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, является то, что при высушивании на фильтре они превращаются в камнеподобные коричнево-оранжевые конгломераты, а помещенные тонким слоем на стекло — образуют плотно пристающую к поверхности полупрозрачную стекловидную пленку. Таким образом, эти продукты проявляют свойства влужих гидратационного твердения.

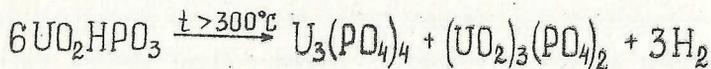
На дифрактограмме выделенного нами $\text{UO}_2\text{HPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют лишь несколько диффузных полос, но постоянство состава повторно получаемых образцов и тождественность их ИК-спектров свидетельствуют об индивидуальности соединения и его вполне определенном строении. Дигидрат не растворим в воде и, вопреки литературным данным, не обнаруживает признаков гидролиза в контакте с водой. При исследовании его растворимости в H_3PO_3 различной концентрации было установлено, что отношение фосфит-иона к уранилу в насыщенных растворах равно двум. Этот факт указывает на образование хорошо растворимого однозамещенного фосфита. Разбавленные ($\sim 0,1-0,2$ М) растворы H_3PO_3 , насыщенные средним фосфитом, оказались метастабильными: из них выделяется другая модификация среднего фосфита — кристаллический $\text{UO}_2\text{HPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Его структуру исследовать не удалось из-за неустойчивости кри-

таллов к действию рентгеновского излучения. Однако, по результатам исследования свойств и характеру изменения ИК-спектров при дегидратации было высказано предположение, что тригидрат представляет собой $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$. Это предположение было подтверждено исследованием его взаимодействия с амидами и сопоставлением ИК-спектров тригидрата и полученного позднее гидрата аквакарбамидфосфитоуранила $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{URH}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$, структура которого была расшифрована.

В указанных соединениях тридентатно-мостиковая фосфитогруппа связана с тремя атомами урана, участвуя, таким образом, в формировании трех координационных полиэдров - пентагональных бипирамид. В ИК-спектрах этих соединений полосы валентных колебаний фосфитогруппы с выравненными связями P-O лежат в области 1000-1140 см^{-1} . В спектре аморфного фосфита появляется полоса $\nu \text{P-O}$ при 1180 см^{-1} , что, по-видимому, можно объяснить иным способом координации фосфитогруппы. Наиболее реальна для дигидрата формула $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, где сохраняется пентакоординация и тридентатномостиковый способ координации фосфитогруппы, но последняя связана не с тремя, а только с двумя атомами урана, как, например, на рис. I в. Указанный способ координации не был найден ни в одной из известных структур фосфитов и не является, очевидно, характерным для фосфитогруппы. Но в рентгеноаморфном фосфите этот способ координации осуществляется из-за большой скорости образования осадка, благодаря высокой концентрации HPO_3^{2-} ионов. Если заменить ацетат уранила нитратом той же концентрации, то добавление к нему H_3PO_3 не вызовет осаждение уранила из-за того, что в присутствии HNO_3 диссоциация фосфористой кислоты подавляется и в растворе присутствуют преимущественно ионы H_2PO_3^- , а не HPO_3^{2-} . Разбавление и нагревание смеси

нитрата уранила и H_3PO_3 , способствующие диссоциации последней, приводят к частичному осаждению уранила, но уже в виде кристаллического трехводного фосфита. На различный способ координации фосфитогруппы в аморфном и кристаллическом фосфитах указывает характер их дегидратации. Первый, будучи обезвожен, на воздухе быстро оводняется, приобретая прежний состав. При дегидратации кристаллического фосфита образуется вполне устойчивый на воздухе UO_2HPO_3 . Дегидратированный аморфный фосфит разлагается при $\sim 305^\circ\text{C}$, в то время как кристаллический — при $\sim 360^\circ\text{C}$.

Термическое разложение UO_2HPO_3 представляет собою окислительно-восстановительную реакцию, в которой фосфор окисляется до пятивалентного состояния, половина урана восстанавливается до U (IV), а водород — до элементарного. Окисление (сгорание) водорода является основной причиной экзотермических эффектов выше $\sim 350^\circ\text{C}$ на термограммах почти всех фосфитов уранила. Продуктами прокаливании UO_2HPO_3 является смесь ортофосфатов U (IV) и U (VI). Разложение протекает по схеме:



Однозамещенный фосфит уранила имеет настолько высокую растворимость, что выделить его в виде кристаллической массы состава $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ удастся путем испарения раствора стехиометрического состава. Если к указанному раствору добавить тетраметилкарбамид, то осаждается менее растворимое и более устойчивое к гидролизу соединение, представляющее по данным структурного анализа кристаллосольват $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{TMUR}$. Это соединение можно получить добавлением небольшого избытка TMUR к кристаллическому однозамещенному фосфиту. Отсюда вытекает, что последний имеет состав $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а кристаллосольват образуется путем замещения двух молекул внешней

воды молекулами TMUR .

Структура кристаллосольвата состоит из цепочек пентагональных бипирамид, в экваториальной плоскости которых одна вершина занята кислородом воды, а четыре - атомами кислорода четырех бидентатно-мостиковых H_2PO_3^- - групп. Расположенные между цепочками молекулы TMUR образуют сильные H - связи с фрагментами P-OH .

В присутствии формамида было получено соединение, которое предположительно имеет следующий состав $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{FA}]\text{FA}$. Продукты прокалывания однозамещенного фосфита и его производных с FA и TMUR были идентифицированы как $\text{U}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$.

Синтез и исследование смешанных фосфитоуранилатов

Для выяснения состава и условий образования смешанных фосфитов уранила исследовались твердые фазы, образующиеся в системах $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-KH}_2\text{PO}_3(\text{K}_2\text{HPO}_3)\text{-H}_2\text{O}$ при $[\text{UO}_2^{2+}] = \text{const} = 0,1 \text{ M}$ и концентрация фосфитов калия, изменяющейся от 0,1 до 2,0 M. Было установлено, что при концентрации фосфита 0,1 M выделяется средняя соль с небольшой примесью смешанной соли. В интервале концентраций одно- и двузамещенного фосфитов калия от 0,2 до 2,0 M из растворов количественно осаждается $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ где $m = 4-6$. Наиболее плотные мелкокристаллические осадки образуются при $\text{pH} \leq 2$ и, напротив, повышение pH способствует выделению более гидратированных рентгеноаморфных твердых фаз. По результатам этого исследования были выбраны наиболее благоприятные условия синтеза кристаллических трифосфитоурилатов с другими катионами. Их получали взаимодействием нитрата уранила с 2-3^к кратным в молярном отношении количеством MH_2PO_3 или добавлением карбоната соответствующего металла к раствору среднего фосфита в эквимолекулярном количестве H_3PO_3 .

Из трифосфитоудиуранилатов наименее гидратированной является цезиевая соль, состав которой можно представить формулой $CS_2[(UO_2)_2(HPO_3)_3] \cdot H_2O$ или $CS_2[(UO_2)_2(HPO_3)_3 \cdot H_2O]$. Для пентакоординации и тридентатного ацидлиганда вторая формула более предпочтительна, но она не вполне согласуется с характером полос поглощения воды в ИК-спектре, где в области валентных колебаний H_2O присутствуют достаточно узкие высокочастотные полосы, характерные обычно для слабосвязанной воды. Если принять первую формулу, то приходится допустить наличие общей вершины для двух соседних координационных полиэдров. Не исключено, что именно эта предполагаемая особенность строения стабилизирует трифосфитоудиуранилаты и препятствует их взаимодействию с избытком щелочного фосфита. Заметим, что трисульфито- и триселенитоудиуранилаты при небольшом избытке щелочного сульфита или селенита легко превращаются в соли тетрацидотипа. В то же время трифосфитоудиуранилат калия, как было показано выше, образуясь при \sim стехиометрическом соотношении компонентов, сохраняет устойчивость в присутствии большого избытка фосфита калия.

Из дифосфитоудиуранилов нами были получены $M_2[UO_2(HPO_3)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = K, Rb$). Первый — по описанной в литературе методике, второй — нагреванием взвеси аквафосфита с концентрированным раствором Rb_2HPO_3 . Все попытки получить дифосфитоудиуранилат цезия приводили к выделению трифосфитоудиуранилата.

В результате взаимодействия трифосфитоудиуранилатов с 3–5 кратным (по сравнению с эквимолекулярным количеством) избытком 0,5–1,0 M H_3PO_3 образуются кислые дифосфитоудиуранилаты, которые можно рассматривать как продукты замещения одного протона в однозамещенном фосфите на металл. Рубидиевая соль выделяется в виде тригидрата, но при высушивании на воздухе становится безводной.

Состав выделенных смешанных фосфитоуранилатов приведен в таблице I.

Таблица I

Состав выделенных смешанных фосфитоуранилатов

№ №	Состав соединения	№ №	Состав соединения
1.	$\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.	$\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)]$
2.	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.	$\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)]$
3.	$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.	$\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)]$
4.	$\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11.	$\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
5.	$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12.	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)]$
6.	$\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13.	$\text{Na}[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7.	$\text{Rb}_2[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.	$\text{Ba}[\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Исследование структур кислот дифосфитоуранилатов диметиламония и рубидия (тригидрата) показало, что катионы располагаются между гофрированными уранилфосфитными анионными слоями, сформированными на основе тридентатномостиковой HPO_3^{2-} и бидентатномостиковой H_2PO_3^- групп. В экваториальной плоскости (ЭП) каждого полиэдра все пять вершин заняты пятью атомами кислорода трех HPO_3^{2-} и двух H_2PO_3^- групп. Аналогичное строение имеют, очевидно, и другие соли этого типа. Ни для этих соединений, ни для других фосфитов уранила нами не было обнаружено изоморфных или изотипных.

При прокаливании трифосфитодиуранилатов K , Rb и Cs были получены индивидуальные соединения состава $\text{M}_4(\text{UO}_2)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ранее не описанные в литературе. Дифосфитоуранилаты калия и ру-

бидия при нагревании превращаются в $M_2UO_2P_2O_7$. Продукты прокаливания кислых дифосфитоуранилатов аммония и диметиламмония идентифицированы как $U^{IV}P_2O_7$. При прокаливании остальных соединений, описанных в этом разделе, образуются смеси фосфатов U (IV) и U (VI).

Пероксо-, оксалато- и фторофосфитоуранилаты

В литературе описаны многочисленные соединения уранила с разнородными ацидолигандами. Для выяснения возможности образования соединений, содержащих наряду с фосфитогруппой другие ацидолиганды, были выбраны пероксо-, оксалато- и фторогруппы, дающие наиболее прочные связи с уранилом. Не проводя детального исследования условий образования, мы получили соли триацидотипа - $M_2[(UO_2)_2(HPO_3)_2An] \cdot mH_2O$, где $An = OO^{2-}, C_2O_4^{2-}, (F_2)^{-}$, а $M = K, Rb, Cs$.

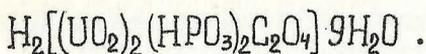
Пероксодифосфитоуранилаты получали добавлением к раствору нитрата уранила смеси M_2HPO_3 и H_2O_2 при $[UO_2^{2+}] = 0,1 M$, $[H_3PO_3 : UO_2^{2+}] = 1-2$, $[H_2O_2 : UO_2^{2+}] = 5 \div 10$.

Фтородифосфитоуранилаты были выделены в результате взаимодействия $[UO_2HPO_3(H_2O)_2]H_2O$ с 0,2-0,4 M раствором MF ($MF : UO_2^{2+} = 2 \div 4$).

Оксалатодифосфитоуранилаты получали из смеси $UO_2(NO_3)_2 - H_3PO_3 - H_2C_2O_4 - H_2O$ добавлением M_2CO_3 при $[UO_2^{2+}] = 0,1 M$ и такой же, или еще большей концентрации остальных компонентов.

Взаимодействием $[UO_2HPO_3(H_2O)_2]H_2O$ с $\sim 1 M$ раствором $M_2C_2O_4$ ($M_2C_2O_4 : UO_2^{2+} = 5 \div 10$) были синтезированы безводные оксалатофосфитоуранилаты $M_2[UO_2HPO_3C_2O_4]$ ($M = K, Rb, Cs$).

Кроме перечисленных солей была выделена не имеющая аналогов в литературе кислая соль, которую условно можно представить как



Из гидратированных соединений вода полностью удаляется при 100–110°C. При быстром нагревании пероксодифосфитоуранилаты разлагаются со взрывом выше 250°C. Медленное нагревание и последующее прокаливаниe приводят к образованию MUO_2PO_4 . Продукты аналогичного состава получаются при прокаливании оксалато- и фтородифосфитоуранилатов. Продуктами прокаливаниa оксалатофосфитоуранилатов являются смеси MUO_2PO_4 и M_2O .

Синтезом описанных выше соединений показана принципиальная возможность получения фосфитоуранилатов, содержащих другие ацидолиганды и, в частности, совместимость фосфитогруппы с характерным для нее способом координации и пероксо-, оксалато- и фторо- групп.

Синтез, свойства и строение амидфосфитоуранильных соединений

Широкораспространенные в химии уранила амидные комплексы обычно считают производными аквакомплексов, то-есть продуктами замещения в последних аквагрупп молекулами амида. Поскольку фосфит уранила выделяется из раствора в виде аквакомплекса $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$, естественно было ожидать существования амид- или акваамидфосфитоуранильных соединений. Для выяснения возможности и условий их образования было исследовано взаимодействие фосфита уранила с карбамидом (UR), его моно-, ди-(N,N)- и тетраметильными производными (MMUR, DMUR, TMUR) формамидом (FA), диметилформамидом (DMFA), ацетамидом (AA) и диамидом малоновой кислоты $-\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ (ДАМА). Ряд амидов дополнили нейтральным лигандом другого типа - диметилсульфоксидом (DMSO).

Амидные комплексы получали осаждением из смеси растворов нитрата уранила ($[UO_2^{2+}] = 0,1 \text{ M}$), H_3PO_3 и амида (I-ый способ) и взаимодействием $[UO_2HPO_3(H_2O)_2]H_2O$ с раствором соответствующего амида. В таблице 2 приведен состав выделенных соединений и концентрация амида $[L]$, при которой они образуются.

Таблица 2

Состав и условия образования амидных комплексов

№	Состав соединения	$[L]$ $\frac{\text{МОЛ}}{\text{Л}}$	№	Состав соединения	$[L]$ $\frac{\text{МОЛ}}{\text{Л}}$
I	$[UO_2HPO_3URH_2O]H_2O$	0,2-0,3(1с)	VI	$[UO_2HPO_3 \text{ ДАМА}]$	$\geq 0,1$
II	$[UO_2HPO_3(UR)_2]$	$\geq 0,4$	VII	$[UO_2HPO_3 \text{ ММУР}H_2O]$	$\geq 8,0$
III	$[UO_2HPO_3 \text{ ААН}H_2O]H_2O$	1,0-2,0(1с)	VIII	$[UO_2HPO_3 \text{ ДМФА}H_2O]$	$\geq 0,6$
IV	$[UO_2HPO_3(АА)_2]$	$> 2,0(2с)$	IX	$[UO_2HPO_3 \text{ ДМУР}H_2O]$	$\geq 1,0$
V	$[UO_2HPO_3(ФА)_2]H_2O$	ж.ФА(2с)	X	$[UO_2HPO_3 \text{ ДМСО}H_2O]$	$\geq 1,0$

Соединение I можно получить только осаждением из раствора, причем в очень узком интервале $[UR] = 0,2-0,3 \text{ м/л}$. Первым способом получается также III. Комплексы IV и V, напротив, в чистом виде можно выделить лишь 2-ым способом. При осаждении из раствора V были получены осадки с $HPO_3^{2-} : UO_2^{2+} > 1$. Это обстоятельство явилось причиной приска амидсодержащих производных однозамещенного фосфита. Их удалось синтезировать для ФА и ТМУР.

Из табл. 2 видно, что $[L]$, при которой получали тот или иной комплекс изменяется в широких пределах. Количественное осаждение VI происходит при стехиометрическом количестве амида,

то-есть при $[ДАМА] = 0,1 \text{ M}$. Относительно невелики значения $[L] = 0,2-0,4 \text{ M}$ для образования обоих карбамидных комплексов. В то же время УП удалось выделить (причем незначительно) добавляя большой избыток $MMUR$ к раствору фосфита в эквимолекулярном количестве $0,1 \text{ M}$ H_3PO_3 . Из смеси нитрата уранила и H_3PO_3 моно-метилкарбамидуранил не осаждается.

Аквафосфит не взаимодействует ни с растворами, ни с жидким $TMUR$, а при его добавлении к смеси нитрата уранила и H_3PO_3 осаждается некоторое количество уранила в виде рентгеноаморфных осадков состава $UO_2HPO_3 \cdot (\sim 2-1,5) H_2O \cdot (\sim 0,2-0,5) TMUR$. Они, по-видимому, образуются путем замещения части воды в аморфном фосфите на молекулы $TMUR$, на что указывает близкое сходство их ИК-спектров и спектра $[UO_2HPO_3(H_2O)_2]$ в области $700-1200 \text{ cm}^{-1}$.

Все приведенные в таблице 2 соединения представляют собой кристаллические ярко-желтые люминесцирующие порошки, растворимые в сильных минеральных кислотах, растворах карбонатов и избытке H_3PO_3 (кроме VI). Растворяя указанные соединения в $\sim 0,5 \text{ M}$ H_3PO_3 и вводя в раствор небольшой, подбираемый опытным путем избыток амида, получали монокристаллы для рентгеноструктурного анализа.

Амидные комплексы нерастворимы в воде, но в контакте с ней подвергаются гидролизу, суть которого заключается в вытеснении молекул амида водой. Наиболее легко гидролизуется У, крайне медленно - I, а признаков гидролиза VI не удалось обнаружить при длительном кипячении его взвеси с водой. Соединение с ДАМА отличается от других еще и тем, что оно не растворяется в разбавленных сильных кислотах и H_3PO_3 и не разлагается при нагревании до $250-260^\circ\text{C}$. Эти свойства, возможно, объясняются прочностью образуемого ДАМА шестичленного металлоцикла в структуре соедине-

ния.

Из гидратированных амидфосфитоуранилов вода удаляется при $\sim 100-110^\circ\text{C}$, а отщепление амидов начинается при $150-200^\circ\text{C}$. После отщепления амидов термическое разложение протекает по схеме, аналогичной схеме разложения UO_2HPO_3 .

Обсуждаемые соединения по их составу можно условно разделить на три типа: $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{L})_2]$ - I, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{LH}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ - II, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{LH}_2\text{O}]$ - III. Первый тип получен для карбамида^ж, ацетамида и диамида малоновой кислоты^ж, второй - для карбамида^ж, ацетамида и формамида. Третий тип представлен соединениями с MMUR, диметилкарбамидом^ж, диметилформамидом^ж, а также диметилсульфоксидом^ж. Для шести из этих соединений, отмеченных звездочкой, исследованы структуры, строение остальных установлено на основании аналогии состава и свойств и сравнения ИК-спектров.

Координационный многогранник во всех соединениях имеет форму пентагональной бипирамиды, а фосфитогруппа связана с тремя различными атомами урана. При данном способе координации фосфитогруппы возможно образование лишь двух разновидностей структур, схемы которых приведены на рис. I а, б.

Основной первой из них, характерной для соединений I-II групп, являются одвоенные цепочки бипирамид, с внешней стороны которых соседние вершины ЭП заняты атомами кислорода нейтральных лигандов. Поскольку сами цепочки соединяются друг с другом Н-связями, структуры этого типа образуются с небольшими по размеру амидами, имеющими протонодонорные группы NH_2 .

В соединениях II типа, где во внутренней сфере соседствуют молекулы амида и воды, для стабилизации структуры необходима, как видно, молекула внешнесферной воды. Она является необходимым элементом структуры, о чем свидетельствует одновременное удале-

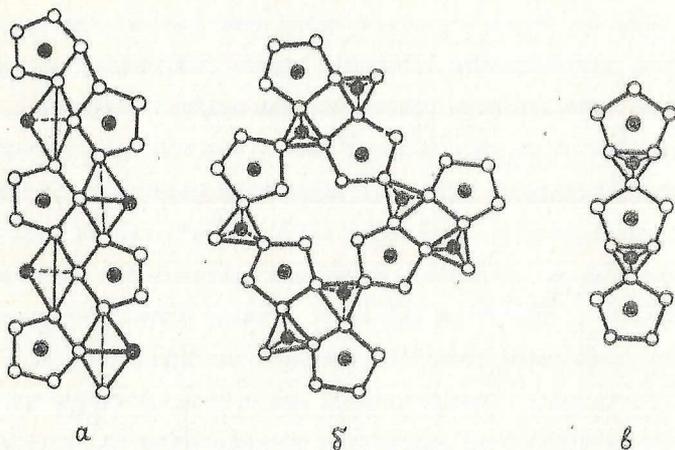


Рис. 1. Схемы возможных типов структур амидных комплексов при пентакоординации уранила и тридентатной ацидогруппе.

● - UO_2 , ○ - атомы кислорода, ● - $\text{P}(\text{Se})$

ние обеих молекул воды при нагревании. Ко второй группе относится $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$, из которого также одновременно удаляются все три молекулы воды. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что любые продукты его частичной дегидратации представляют смеси $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ и UO_2HPO_3 , хотя характер спектра исходного соединения в области $\nu\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о присутствии различным образом связанной воды.

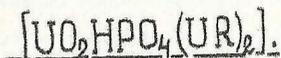
Для диметильных производных (III тип) предпочтительнее оказалась слоистая структура (рис. 1, в) с нейтральными лигандами, расположенными в мета-положении друг к другу. Слои ориентированы

таким образом, что в структуре существуют каналы (или пустоты), в которых располагаются метильные группы нейтральных лигандов. Для этого типа структур приемлемо, как видно, сочетание молекул амида и воды, а не двух молекул амида, так как при наличии большего числа метильных групп в ограниченных размерах пустот структуры, последняя становится неустойчивой. Именно этой причиной объясняется, очевидно, отсутствие соединений с двумя молекулами $DMUR$, $DMFA$ и $DMSO$, а также безуспешность попытки получить соединение стехиометрического состава с $TMUR$.

Колебательные спектры амидных комплексов, несмотря на определенную однотипность, достаточно индивидуальны для идентификации этих соединений при их повторных синтезах. Под однотипностью имеется в виду неизменность интервала ν_{P-O} фосфитогруппы - $1000-1140 \text{ см}^{-1}$. В этом интервале число полос может быть различным, могут изменяться соотношения интенсивностей отдельных полос, но сам интервал остается постоянным. Эти же значения ν_{P-O} найдены в спектре $[UO_2HPO_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$. Отсюда следует вывод, что в аквафосфите и во всех амидных комплексах способ координации ацидполиганда одинаков. Одним из наиболее характерных признаков и отличием спектров фосфитов от спектров фосфатов является наличие в первых довольно острой полосы валентных колебаний $P-H$. В спектре аквафосфита острая, небольшой интенсивности ν_{P-H} лежит около 2500 см^{-1} , а в спектрах амидных комплексов ν_{P-H} понижается на $80-90 \text{ см}^{-1}$, причем интенсивность полос существенно возрастает при сохранении остроты формы. Это, возможно, связано с тем, что замена в ЭП молекулы воды молекулой амида с более выраженными электронодонорными свойствами приводит к перераспределению электронной плотности в связях $U-O-P$ и в итоге - к увеличению расстояния $P-H$ и дипольного момента этой связи в фосфитогруппе.

В заключение необходимо подчеркнуть, что водородные связи играют чрезвычайно важную роль в образовании амидных комплексов в растворе и их кристаллизации.

Получение амидселенитоуранильных соединений и



Многие амидные комплексы и в, частности, полученные нами амидфосфитоуранильные соединения можно рассматривать как производные аквакомплексов, хотя такое рассмотрение представляется несколько формальным. Можно полагать, что аква- и амидные комплексы образуются независимо друг от друга, а сходство составов, а иногда и строения тех и других объясняется одинаковым механизмом их образования. Выделение аква- и амидных комплексов происходит в тех случаях, когда участие молекул воды или амида в формировании кристаллической решетки является энергетически более оправданным.

Для того, чтобы показать возможность образования амидных комплексов соединениями, которые аквакомплексов не образуют, нами было синтезировано несколько амидселенитоуранильных соединений и $[UO_2HPO_4(UR)_2]$.

Как известно, селенит уранила даже из разбавленных растворов осаждается в безводном состоянии, а хорошо известный $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ является $[UO_2HPO_4] \cdot 4H_2O$. Исследованием его структуры было установлено, что координационный полиэдр в этом соединении является тетрагональной бипирамидой, в ЭП которой расположены атомы кислорода четырех HPO_4 групп, а все молекулы воды расположены во внешней сфере.

Амидселенитоуранильные соединения состава $[UO_2SeO_3(UR)_2]$; $[UO_2SeO_3 \cdot nH_2O]$; $[UO_2SeO_3MMUR]$ и $[UO_2SeO_3DMUR]$ были получены осаждением из смеси растворов нитрата уранила и H_2SeO_3 .

Концентрация уранила и селенистой кислоты составляла 0,1 мол/л; $[L] = 1,0-2,0$ мол/л. Рентгеноструктурным анализом было установлено, что дикарбамидселенитоуранил имеет цепочечную структуру, схема которой приведена на рис. 1, в. Селенитогруппа, являясь тридентатно-мостиковой, связана с одним атомом урана, двумя атомами кислорода, а с другим атомом урана — одним атомом кислорода. При таком способе координации ацидогруппы нейтральные лиганды располагаются в мета-положении друг к другу. Цепи из пентагональных бипирамид объединены друг с другом N -связями. Сравнение показывает, что аналогичные по составу дикарбамидфосфитный и дикарбамидселенитный комплексы имеют различные структуры. По литературным данным в структуре UO_2SeO_3 каждый атом кислорода селенито-группы связан с двумя уранильными группами, благодаря чему осуществляется гексакоординация в ЭП. Способ координации селенитогруппы в монометил- и диметилкарбамидных комплексах, содержащих по одной молекуле амида, должен, очевидно, отличаться от способа координации в UO_2SeO_3 и $[UO_2SeO_3(UR)_2]$.

Соединение $[UO_2HPO_4(UR)_2]$ было выделено из смеси растворов нитрата уранила (0,1 М), H_3PO_4 (0,2-0,3 М) и карбамида ($\sim 2,0$ М).

Таким образом, синтезом вышеуказанных соединений была установлена возможность образования амидных комплексов соединениями, которые аквакомплексов не образуют. В этих случаях амидные комплексы образуются благодаря изменению способа координации ацидолиганда и формы координационного полиэдра.

Анализ литературных данных, дополненных экспериментальными данными показывает, что выделение амидных комплексов из водных растворов может быть следствием: 1) замещения аквагрупп в аквакомплексах молекулами амида; 2) вытеснения во внешнюю сферу сла-

босвязанных лигандов типа: NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- ; 3) изменения способа координации ацидолиганда и координационного числа урана.

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения взаимодействия уранил- и фосфит-ионов в присутствии ряда катионов, анионов и амидов выяснены условия образования различных фосфитов уранила.

Выделено и идентифицировано около пятидесяти ранее не известных соединений.

2. Установлены условия образования основных фосфитов уранила переменного состава: двух модификаций средней соли - $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$; однозамещенного фосфита - $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ и его производных состава $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{FA}$ и $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{TMUR}$. Нахождение молекул TMUR во внешней сфере подтверждено методом рентгеноструктурного анализа,

3. Выявлены наиболее оптимальные методики синтеза трифосфито-диуранилатов - $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \frac{1}{2}\text{Ba}$. Установлено, что при взаимодействии трифосфито-диуранилатов с H_3PO_3 образуются кислые дифосфитоуранилаты - $\text{M}[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{PO}_3)]_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \frac{1}{2}\text{Ba}, (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$), строение которых выяснено исследованием структур солей рубидия и диметиламония.

4. Получены соли с разнородными ацидолигандами состава $\text{M}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_2\text{An}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $\text{An} = \text{OO}^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, (\text{F}_2)^{2-}$, а $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ и $\text{M}_2[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{C}_2\text{O}_4]$.

Выделена не имеющая аналогов кислая соль, состав которой можно условно представить как $\text{H}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{HPO}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

5. Синтезированы амидфосфитоуранильные соединения состава:
 $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{URH}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ - I, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{UR})_2]$ - II,
 $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{AAH}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ - III, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{AA})_2]$ - IV, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3^x$
 $\cdot (\text{FA})_2]\text{H}_2\text{O}$ - V, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{DAMA}]$ - VI, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{MMURH}_2\text{O}]$ -
 - VII, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{DMFAH}_2\text{O}]$ - VIII, $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{DMURH}_2\text{O}]$ - IX и
 соединение с диметилсульфоксидом $[\text{UO}_2\text{HPO}_3\text{DMSOH}_2\text{O}]$ - X. На
 основании исследования структур I, II, VI, VIII-X, сопоставления
 свойств и ИК-спектров I-X установлено, что во всех перечисленных
 соединениях фосфитогруппа участвует в формировании трех координационных полиэдров - пентагональных бипирамид. При этом, наиболее характерном для HPO_3 способе координации, образуются структуры, состоящие из сдвоенных цепочек бипирамид с нейтральными лигандами в орто-положении (I-VI), либо слоистые структуры с нейтральными лигандами в мета-положении (VII-X).

6. Методом термогравиметрии изучена термическая устойчивость фосфитов уранила. Установлено, что термическое разложение дегидратированных образцов в интервале 300-400°C представляет окислительно-восстановительную реакцию, в которой фосфор окисляется до P (V), часть урана восстанавливается до U (IV), а водород, связанный с фосфором, - до элементарного. Окислением последнего обусловлено появление на термограммах значительных экзоэффектов.

Идентифицированы многие из продуктов прокаливания. Показано, в частности, что средний фосфит и амидфосфитоуранильные соединения дают при прокаливании смесь ортофосфатов U (VI) и U (IV), однозамещенный фосфит и его производные - $\text{U}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$.

При прокаливании трифосфитодиуранилатов K, Rb и Cs получены не описанные в литературе $\text{M}_4(\text{UO}_2)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

7. Синтезированы не известные ранее $[\text{UO}_2\text{SeO}_3(\text{UR})_2]$,

$[\text{UO}_2\text{SeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{UO}_2\text{SeO}_3 \cdot m\text{MUR}]$, $[\text{UO}_2\text{SeO}_3 \cdot d\text{DMUR}]$ и $[\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{UR})_2]$ и тем самым показана возможность образования амидных комплексов соединениями, не дающими аквакомплексов. От выделяющихся из раствора в виде UO_2SeO_3 и $[\text{UO}_2\text{HPO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ амидные комплексы отличаются способом координации ацидогрупп и формой координационного полиэдра. Установлено, что в структуре $[\text{UO}_2\text{SeO}_3(\text{UR})_2]$ тридентатно-мостиковая ацидогруппа связана не с тремя как в $[\text{UO}_2\text{HPO}_3(\text{UR})_2]$, а с двумя атомами урана.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Авдуевская К.А., Рагулина Н.Б., Розанов И.А., Коваль Е.М. О фосфитах уранила. - Коорд. химия, 1978, т. 4, № 7, с. 1084-1087.
2. Авдуевская К.А., Рагулина Н.Б., Розанов И.А. Синтез и исследование смешанных фосфитоуранилатов. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № II, с. 2078-2084.
3. Авдуевская К.А., Михайлов Ю.Н., Рагулина Н.Б., Розанов И.А. Синтез, свойства и структура карбамидофосфитов уранила. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 6, с. 947-952.
4. Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Мистрюков В.Э., Авдуевская К.А., Рагулина Н.Б. Структурные исследования фосфитных и селенитных комплексов уранила. - Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по кристаллохимии. Тбилиси, : Мечнереба, 1980, с. 39.
5. Авдуевская К.А., Рагулина Н.Б., Розанов И.А., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С., Гревцева Т.Г. Исследование взаимодействия фосфита уранила с некоторыми амидами. - Ж. неорганической химии, 1981, т. 26, № 4, с. 1011-1017.

6. Рагулина Н.Б., Авдуевская К.А., Розанов И.А., Михайлов Ю.Н., Канищева А.С. Амидокомплексы фосфита и ортофосфатов уранила. - Тезисы докладов У Всесоюзной конференции "Физико-химические исследования фосфатов". Ленинград, 1981, с. 331.
7. Авдуевская К.А., Рагулина Н.Б., Розанов И.А. Основные фосфиты уранила. - Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1981, т. 17, № 6, с. 1126-1127.
8. Рагулина Н.Б., Авдуевская К.А., Розанов И.А. Смешанные пероксо-, оксалато- и фторофосфитоуранилаты калия, рубидия и цезия. - Коорд. химия, 1981, т. 7, № 9, с. 1429-1430.

кар

Ответственный за выпуск Л.К.Макаров

Подписано в печать 10.02.82 г. Т-03348. Т - 100 экз.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Печ.л. - 1,75. Уч.-изд.л. - 1,00. Заказ № 81.

Бесплатно.

Типография ВНИИПО.

143900, г.Балашиха-6 Моск.обл.