

Научная статья
УДК 541.49: 546.791.6-381'161
DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_1

Химия комплексных фторидов уранила (обзор)

Р.Л. Давидович

Рувен Лейзерович Давидович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Аннотация. Систематизированы и обсуждены синтезированные и исследованные методами рентгенографического и термогравиметрического анализов, ИК спектроскопии комплексные фториды уранила, образующиеся в системах MF-UO₂F₂-H₂O с катионами щелочных металлов и аммония, с протонированными катионами органических оснований. Впервые получены и исследованы комплексные фториды уранила с катионом рубидия, с двухвалентными катионами переходных металлов, а также со смешанными одновалентными, одно- и двухвалентными катионами переходных металлов. Определен характер термического разложения ряда синтезированных комплексных соединений. Установлены особенности проявления колебательных частот U-F и UO₂²⁺ в ИК спектрах полученных комплексных фторидов уранила.

Ключевые слова: уранил, фторид, катион, смешанные катионы, комплексное соединение, рентгенографический анализ, термогравиметрия, ИК спектры

Для цитирования: Давидович Р.Л. Химия комплексных фторидов уранила (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 5–25. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_1.

Благодарности. Автор благодарит академика В.И. Сергиенко, бывшего аспиранта, совместно с которым впервые проведены систематические исследования колебательных спектров комплексных фторидов уранила, д.х.н. Л.А. Земскову и старшего инженера Т.А. Калачеву за участие в синтезе комплексных фторидов уранила.

Chemistry of fluoride complexes of uranyl (review)

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Chief Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Abstract. The synthesized and investigated by X-ray diffraction and thermogravimetric analyzes and IR spectroscopy fluoride complexes of uranyl, which are formed in the MF-UO₂F₂-H₂O systems with alkali metal and ammonium cations, with protonated cations of organic bases, are systematized and discussed. For the first time, fluoride complexes of uranyl with a rubidium cation, with divalent transition metal cations, and with mixed monovalent, mono- and divalent transition metal cations have been obtained and studied. The nature of thermal decomposition for a number of synthesized complexes has been determined. The features of the manifestation of the vibrational frequencies of the U-F and UO₂²⁺ in the IR spectra of the obtained fluoride complexes of uranyl are established.

Keywords: uranyl, fluoride, cation, mixed cations, complex, X-ray analysis, thermogravimetry, IR spectra

For citation: Davidovich R.L. Chemistry of fluoride complexes of uranyl (review). *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6): 5–25. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_1.

Acknowledgments. The author is grateful to the former graduate student academician V.I. Sergienko, together with whom systematic studies of the vibrational spectra of fluoride complexes of uranyl for the first time were carried out, Doctor of Chemical Sciences. L.A. Zemskova and senior engineer T.A. Kalacheva for participation in the synthesis of fluoride complexes of uranyl.

Введение

Атомная энергия, играющая исключительно важную роль в современном мире, неразрывно связана с химией урана. Большой вклад в изучение химии урана внесли российские ученые академики И.И. Черняев, И.В. Тананаев, Ю.А. Буслаев, Б.Н. Ласкорин, В.М. Вдовенко и др. Систематическими исследованиями, проведенными коллективом сотрудников ИОНХ АН СССР под руководством академика И.И. Черняева, показано, что координационные представления, получившие обоснование и развитие в химии благородных металлов, применимы также и в химии урана.

Были синтезированы и исследованы генетические ряды различных классов комплексных соединений урана и установлены общие закономерности их образования [1]. Исследование поведения различных лигандов в реакциях с UO₂²⁺ позволило установить ряд взаимного замещения лигандов во внутренней сфере комплексных соединений уранила [1], являющийся фундаментальной закономерностью в химии урана и ряда других металлов.

Фторидные соединения уранила являются типично комплексными. Будучи весьма активным адендом, ионы фтора, в отличие от ионов других галогенов, образуют весьма прочные связи с группой UO₂²⁺. В ряду вытеснительной способности лигандов для уранила ионы F⁻ занимают одно из первых мест.

Впервые уранилфторид – фторидное соединение уранила – получен Й.Я. Берцелиусом [2] путем растворения триоксида урана во фтористоводородной кислоте. Ряд фторидных соединений уранила с натрием, калием и аммонием впервые был получен и описан во второй половине XIX в.

В 50-е годы XX в. химия урана испытывает бурный расцвет, обусловленный потребностями атомной науки и техники. В этот период синтезируются и исследуются многочисленные классы соединений урана. Между тем фторидные соединения уранила изучаются слабо, что, видимо, обусловлено скромной ролью этого класса веществ в процессе переработки атомно-энергетического сырья. К наиболее важным работам, посвященным комплексным фторидам уранила, этого периода следует отнести классические работы У.Х. Захариасена [3, 4], в которых описаны кристаллические структуры UO_2F_2 соответственно $K_3UO_2F_5$, а также работу [5], посвященную изучению системы $K^+-UO_2^{2+}-F^- - NO_3^- - H_2O$, где наряду с известными фторидоуранилатами(VI) калия $K_3UO_2F_5$, $K_3(UO_2)_2F_9$, $K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ выделено новое фторидное соединение уранила состава $K_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$.

Комплексные фториды уранила с цезием описаны в работе [6], в которой препаративным путем в сочетании с методами спектрального, химического и рентгенографического анализов изучена система $CsF-UO_2F_2-H_2O$ в диапазоне мольных отношений $CsF: UO_2F_2$ от 0.5:1 до 20:1.

К моменту опубликования монографии [1] были описаны лишь две кристаллические структуры этого класса веществ: UO_2F_2 [3] (КЧ UO_2^{2+} 6) и $K_3UO_2F_5$ [4] (КЧ UO_2^{2+} 5). Вопрос о координационном числе UO_2^{2+} в комплексных фторидах уранила оставался открытым.

Анализ литературных данных по фторидным соединениям уранила, которые практически исчерпываются рассмотренными выше работами, показывает, что к началу предпринятого исследования (1966 г.) комплексные фториды уранила представляли собой исключительно малоизученный класс веществ. Методы синтеза фторидоуранилатов(VI), предложенные в XIX в. и заключающиеся во взаимодействии фторидов натрия, калия или аммония и уранилнитрата в растворе фтористоводородной кислоты, к этому времени практически не претерпели каких-либо изменений, и их описание вошло в монографическую литературу [1]. Между тем, указанные методы обладают серьезным недостатком: условия получения комплексных фторидов уранила остались совершенно неизученными.

Комплексные фториды уранила представляют собой производные UO_2F_2 . Для выявления всего многообразия комплексных фторидных солей, образуемых уранилфторидом, нужно было провести систематические исследования взаимодействия уранилфторида и фторидов металлов, аммония и протонированных органических оснований в широком диапазоне мольных отношений компонентов, выделить образующиеся при этом комплексные соединения, установить их химический состав, изучить их свойства и строение. Эти исследования должны были дать ответ на следующие вопросы:

1. Какие типы комплексных фторидов уранила образуются при взаимодействии в водном растворе UO_2F_2 и MF в зависимости от природы, размера и заряда катиона вступающего в реакцию фторида?

2. Какое координационное число уранила во фторидных комплексных соединениях?

3. Чем определяется многообразие фторидных соединений уранила и каковы закономерности их образования и строения?

Для решения этих вопросов препаративными методами в широком интервале мольных отношений компонентов в сочетании с различными физико-химическими методами изучения полученных веществ проведено исследование систем $MF-UO_2F_2-H_2O$ с фторидами щелочных металлов, аммония и органических оснований, определены условия получения и выделены в кристаллическом состоянии образующиеся в этих системах индивидуальные комплексные фториды уранила, которые исследованы методами химического анализа, термогравиметрии, ИК спектроскопии, рентгенографического и рентгеноструктурного анализов.

Разработаны методы синтеза, получены и исследованы новые классы комплексных фторидов уранила с катионами двухвалентных переходных металлов, со смешанными одновалентными катионами, а также со смешанными одно- и двухвалентными катионами переходных металлов.

Применение метода ИК спектроскопии позволило локализовать основные колебательные частоты UO_2^{2+} и U-F в спектрах синтезированных комплексных соединений и получить предварительные сведения о строении изученных веществ. Совместно с сотрудниками лаборатории рентгеноструктурного анализа А.А. Удовенко и С.Б. Ивановым и сотрудниками ИОНХ АН СССР д.х.н. В.Г. Кузнецовым и к.х.н. Ю.Н. Михайловым проведено систематическое рентгеноструктурное исследование всех типов синтезированных комплексных фторидов уранила, что позволило установить особенности строения всего класса комплексных фторидов уранила.

Исследования комплексных фторидов уранила, выполненные во второй половине XX в., представлены главой в докторской диссертации автора «Стереохимия и закономерности образования комплексных фторидов переходных металлов IV–V групп и уранила», защищенной в 1993 г. в ИОНХ РАН (Москва).

В связи с отсутствием к настоящему времени обобщающих работ по химии и строению комплексным фторидам уранила – одного из важных классов неорганических координационных соединений автор посчитал целесообразным систематизировать и обобщить выполненные исследования, преимущественно по химии комплексных фторидов уранила, и представить их в виде обзорной статьи, включив в нее работы, опубликованные после 1993 г.

Сведения о методах синтеза, составе и исследования ряда полученных комплексных фторидов уранила даны в работах [7–11].

1. Комплексные фториды уранила в системах $\text{MF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ (M-Na, K, Rb, Cs, NH_4)

Составы комплексных фторидов уранила, образующихся в системах $\text{MF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ (M-Na, K, Rb, Cs, NH_4), и мольные отношения исходных компонентов приведены в табл. 1.

В системе $\text{NaF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ установлено образование трех комплексных фторидов уранила состава $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{UO}_2\text{F}_5$, выделяющихся из раствора при мольных отношениях $\text{NaF}:\text{UO}_2\text{F}_2$, равных соответственно 0.5:1, 1-1.5:1 и 3:1 [7].

По данным работы [1], соединение $\text{Na}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с четырьмя молекулами H_2O . В работе [12] эта соль, как и в данной работе, получена в виде дигидрата. В работе [13] описан гексагидрат $\text{Na}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – небольшое количество кристаллов, которые получены в смеси с желтым порошкообразным веществом. Термическое поведение синтезированных фторидоуранилатов(VI) натрия рассмотрено в работе [7].

Хотя ряд фторидоуранилатов(VI) калия был получен еще в XIX в., условия образования комплексных фторидов уранила с калием остались неизученными. Система $\text{KF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ в полном объеме ранее не исследовалась. Взаимодействие KF и UO_2F_2 в водном растворе исследовали в интервале мольных отношений от 0.5:1 до 20:1 [8]. При мольном отношении $\text{KF}:\text{UO}_2\text{F}_2$, равном 0.5:1 – 1:1, в системе $\text{KF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ образуется соединение, состав которого отвечает формуле $\text{K}_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

Такое же по составу соединение найдено в работе [5] при изучении системы $\text{K}^+\text{-UO}_2^{2+}\text{-F-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Соединение $\text{K}_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ плохо растворимо в воде и в разбавленной H_2SO_4 , не растворяется в органических растворителях. Дегидратация $\text{K}_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протекает в интервале температур 120–180 °С. Безводный $\text{K}_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8$ плавится при 850 °С.

Следующее комплексное соединение, образующееся в системе $\text{KF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ (мольное отношение $\text{KF}:\text{UO}_2\text{F}_2 = 2:1$), имеет состав $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Входящие в его состав

молекулы H_2O отщепляются при нагревании в интервале температур 160–190 °С.

В системе $KF-UO_2F_2-H_2O$ в интервале мольных отношений компонентов от 3:1 до 5:1 кристаллизуется соединение $K_5(UO_2)_2F_9$. Оно хорошо растворимо в воде и в разбавленных растворах кислот, но нерастворимо в органических растворителях. Кристаллы $K_5(UO_2)_2F_9$ обладают отчетливой флюоресценцией. При нагревании соединение $K_5(UO_2)_2F_9$ претерпевает ряд полиморфных превращений и плавится при 920 °С.

Пентафторидоуранилат(VI) калия $K_3UO_2F_5$ является наиболее изученным комплексным фторидом уранила. В системе $KF-UO_2F_2-H_2O$ соединение образуется при высоких мольных отношениях компонентов (>7:1) (табл. 1).

Взаимодействие между уранилфторидом и фторидом рубидия в водном растворе впервые изучено в работах [8, 9]. Система $RbF-UO_2F_2-H_2O$, как и аналогичная система с фторидом калия, исследована препаративным путем в интервале мольных отношений компонентов $RbF:UO_2F_2$ от 0.5:1 до 20:1.

При упаривании раствора, содержащего RbF и UO_2F_2 , взятые в мольном отношении 0.5:1–1:1, образуется соединение, отвечающее формуле $Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ (табл. 1). Как и аналогичное по составу комплексное соединение уранила с калием, $Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ плохо растворяется в воде и в разбавленных кислотах. Поведение $Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ при нагревании сходно с термическим поведением $K_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$.

Если после отделения кристаллов $Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ оставить маточный раствор для

Таблица 1
Составы комплексных фторидов уранила, образующихся в системах $MF-UO_2F_2-H_2O$ ($M=Na, K, Rb, Cs, NH_4, CN_3, N_5, C_2, N_2, H_{10}$) и мольные отношения исходных компонентов

Отношение $NaF:UO_2F_2$	Соединение	Отношение $KF:UO_2F_2$	Соединение	Отношение $Rb(Cs)F:UO_2F_2$	Соединение
0.5:1	$Na(UO_2)_2F_5 \cdot 4H_2O$	0.5-1:1	$K_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$	0.5:1-1:1	$Rb_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ $Cs_2(UO_2)_2F_5$
1-1.5:1	$Na_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$	2:1	$K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$	1.3:1	$RbUO_2F_3 \cdot H_2O$ $CsUO_2F_3 \cdot H_2O$
3:1	$Na_3UO_2F_5$	3-5:1	$K_3(UO_2)_2F_9$	2:1-7:1	$Rb_3UO_2F_4 \cdot H_2O$ $Cs_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ $Rb_3UO_2F_5$ $Cs_3UO_2F_5$
Отношение $NH_4F:UO_2F_2$ 0.1-1-1:1 ≥ 3:1	Соединение $(NH_4)_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ $(NH_4)_3UO_2F_5$	Отношение $CN_3H_6F:UO_2F_2$ 0.5:1 1:1 2:1 4-20:1	Соединение $CN_3H_6(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$ $CN_3H_6UO_2F_3 \cdot 0.5H_2O$ $(CN_3H_6)_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ $(CN_3H_6)_3UO_2F_3 \cdot H_2O$	Отношение $C_2N_2H_{10}F_2:UO_2F_2$ 0.25:1 0.5:1 0.75:1-1.5:1 >20:1	Соединение $C_2N_2H_{10}(UO_2)_4F_{10} \cdot 6H_2O$ $C_2N_2H_{10}(UO_2)_3F_9$ $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4(H_2O)]$ $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_4$

дальнейшей кристаллизации соли, то через несколько суток в осадок выпадают хорошо образованные кристаллы, состав которых соответствует формуле $\text{RbUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение $\text{RbUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получено также медленной кристаллизацией разбавленного раствора, содержащего RbF и UO_2F_2 , взятые в мольном отношении 1.3:1. Кристаллы $\text{RbUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ принадлежат к моноклинной сингонии [14]. Сравнение рентгенометрических данных для $\text{RbUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с результатами рентгенографического исследования $\text{CsUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15] позволило заключить [14], что гидраты трифторидоуранилатов(VI) рубидия и цезия изо-типны.

В широком интервале мольных отношений $\text{RbF}:\text{UO}_2\text{F}_2$ (от 2:1 до 7:1) в системе $\text{RbF}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуется соединение $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующееся из раствора в виде больших желто-зеленых кристаллов, обладающих ярковыраженной флюоресценцией. Соединение $\text{Rb}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ конгруэнтно растворяется в воде и не растворяется в органических растворителях.

При мольных отношениях $\text{RbF}:\text{UO}_2\text{F}_2 > 10:1$ в системе $\text{RbF}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуется соединение $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_5$, аналогичное по составу $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_5$. Пентафторидоуранилат(VI) рубидия хорошо растворим в воде и в разбавленных растворах кислот (H_2SO_4 , HCl), однако в плавиковой кислоте соединение растворяется с большим трудом даже при нагревании.

Система $\text{CsF}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ изучена в работе [6]. Повторное исследование этой системы [16] позволило уточнить состав и области существования образующихся в ней комплексных фторидов. Установлено, что соединение $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое согласно [6] образуется в интервале мольных отношений от 2:1 до 3:1, кристаллизуется из раствора в более широком интервале мольных отношений компонентов – от 2:1 до 7:1. При сливании концентрированных растворов CsF и UO_2F_2 , взятых в мольном отношении 0.5:1 – 1:1, получено соединение, состав которого отвечает формуле $\text{Cs}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$. Этому соединению в работе [6] приписан состав CsUO_2F_3 .

В работе [6] симметрия кристаллов $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ не была определена, в ней приведены лишь межплоскостные расстояния для ряда характерных линий рентгенограммы. С целью уточнения рентгенографической характеристики $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ проведено повторное рентгенографическое исследование кристаллов соединения [16].

Рентгенограмма $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ индцирована в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 9.863 \text{ \AA}$. Сделано предположение о том [16], что структура $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ частично разупорядочена. Это предположение подтверждено в работе [17], в которой установлено существование двух полиморфных форм $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_5$, различающихся степенью разупорядочения структуры.

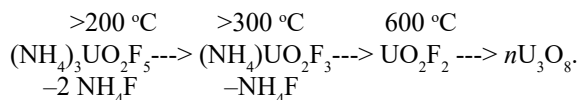
Тройная система $\text{NH}_4\text{F}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ изучена в работе [18]. В указанной системе установлено образование одной твердой фазы $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, находящейся в равновесии с раствором. Повторное исследование растворимости в системе $\text{UO}_2\text{F}_2-\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ [19] установило, что в области концентраций NH_4F от 0.21 до 4.12 масс.% образуется соединение, которому авторы работы [19] приписали состав $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При более высоких концентрациях NH_4F в качестве твердой фазы выступает соединение $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$. В работе [20] приведены кристаллографические данные для $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также описан тригидрат пентафторидоуранилат(VI) аммония.

С целью уточнения состава продуктов взаимодействия NH_4F и UO_2F_2 препаративным методом повторно исследована система $\text{NH}_4\text{F}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ [16]. При малых мольных отношениях компонентов (0.1:1 – 1:1) в системе $\text{NH}_4\text{F}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуется соединение $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, впервые описанное в работе [21].

Начиная с мольного отношения $\text{NH}_4\text{F}:\text{UO}_2\text{F}_2 = 3:1$ и выше в качестве твердой фазы, как показано и в работе [19], образуется соединение $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (табл. 1). В системе $\text{NH}_4\text{F}-\text{UO}_2\text{F}_2-\text{H}_2\text{O}$ образование соединения $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не установлено.

2. Термическое поведение фторидоуранилатов(VI) аммония

Поведение пентафторидоуранилата(VI) аммония при нагревании изучено Н.П. Галкиным и др. [22] методами термогравиметрии и рентгенографии. Авторами установлено, что устойчивый до 100 °С пентафторидоуранилат(VI) аммония разлагается в три этапа по уравнению:



В интервале температур 200–300 °С от $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ отщепляются две молекулы NH_4F с образованием промежуточного соединения, имеющего состав $(\text{NH}_4)\text{UO}_2\text{F}_3$. Последнее при температуре выше 300 °С разлагается до UO_2F_2 , устойчивого в интервале температур 400–600 °С. Результаты химического анализа продуктов разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, приведенные в работе [22], не свидетельствуют однозначно об образовании в процессе термического разложения пентафторидоуранилата(VI) аммония соединения $(\text{NH}_4)\text{UO}_2\text{F}_3$.

С целью уточнения схемы термического разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и получения более полных сведений о составе и свойствах продукта разложения пентафторидоуранилата(VI) аммония изучена термическая устойчивость $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ [23]. Для сравнения изучено также термическое поведение $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Термическое разложение $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, как следует из его дериватограммы (рис. 1, а), протекает в две стадии, о чем свидетельствуют явно выраженный перегиб на термогравиметрической кривой и наличие двух пиков на производной кривой изменения массы.

Пентафторидоуранилат(VI) аммония начинает разлагаться при 180 °С. На участке а–б термогравиметрической кривой убыль массы составляет 21,8 %, что соответствует отщеплению от $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ 2,5 молекул NH_4F . Дальнейшее разложение пентафторидоуранилата(VI) аммония сопровождается экзотермическим эффектом (420 °С) с образованием UO_2F_2 .

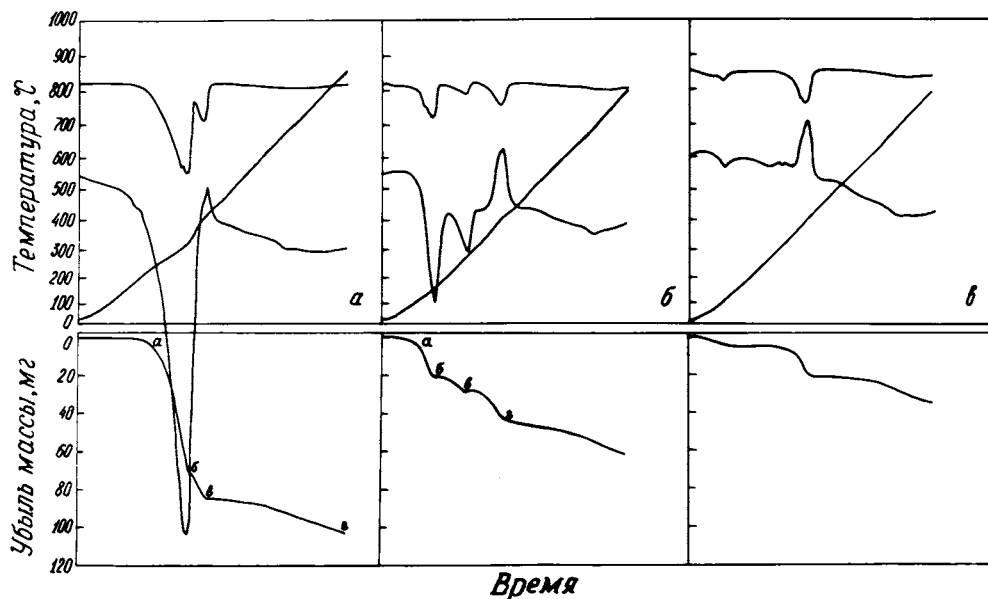
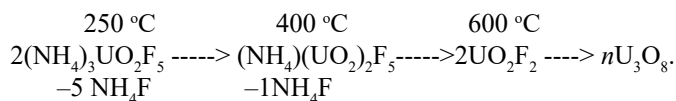


Рис. 1. Дериватограммы: а – $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, б – $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в – $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$

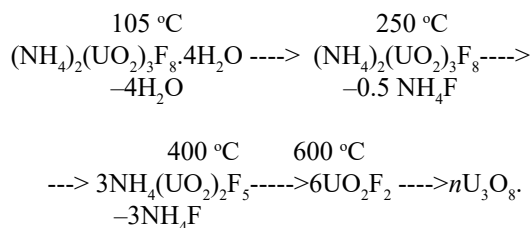
Таким образом, процесс термического разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ можно представить следующим уравнением:



В качестве промежуточного продукта разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ образуется соединение $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$.

На дериватограмме $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, б) зафиксировано несколько тепловых эффектов. Эндотермический эффект при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлен отщеплением от $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ четырех молекул H_2O . Второй эндотермический эффект при $280\text{ }^\circ\text{C}$ связан с разложением обезвоженной соли. Потеря массы, отвечающая этому эффекту, равна 1.84% , что соответствует отщеплению от $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5 молекулы NH_4F . Дальнейшее разложение $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8$ (эзотермический эффект при $415\text{ }^\circ\text{C}$) сопровождается убылью массы, равной 5.1% , что отвечает потере 1.5 молекул NH_4F .

Анализ дериватограммы $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ позволяет представить процесс термического разложения соли следующим уравнением:



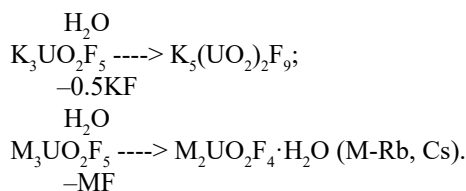
Как и в случае $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве промежуточного продукта образуется соединение $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$. Рентгенограмма $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ индицирована в тетрагональной сингонии (табл. 2).

Таким образом, при термическом разложении $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется одно и то же соединение $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$, индивидуальность которого доказана методами химического, рентгенофазового и термогравиметрического анализов (рис. 1, в) Предложенная схема термического разложения $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ с образованием в качестве промежуточного продукта $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ подтверждена в работе [24].

3. Сольволитические реакции фторидоуранилатов(VI)

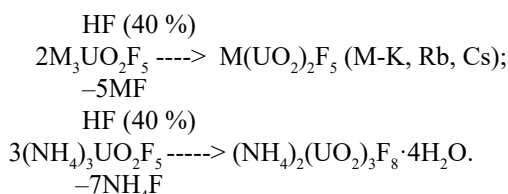
Комплексные фториды уранила, образующиеся в системе $\text{MF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M-Na, K, Rb, Cs, NH}_4$), в водном растворе и в растворе фтористоводородной кислоты подвергаются разложению. Установлено влияние растворителя и внешнесферного катиона на состав образующегося при этом комплексного соединения [21].

При растворении $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ в воде последние разлагаются с отщеплением фторида щелочного металла согласно следующим схемам:



Таким образом, пентафторидоуранилаты(VI) калия, рубидия и цезия растворяются в воде инконгруэнтно. Процесс разложения этих солей в водном растворе связан не с их гидролизом, как предполагали авторы [6], а является следствием взаимодействия ионов фтора с молекулами H₂O с образованием водородных связей, способствующих их отрыву. Теплота гидратации иона фтора в водном растворе значительно больше теплоты гидратации ионов других галогенов [25].

При взаимодействии фторидоуранилатов(VI) щелочных металлов с раствором фтористоводородной кислоты образуются однотипные по составу соединения общей формулы M(UO₂)₂F₅ (M-K, Rb, Cs). Разложение пентафторидоуранилатов(VI) под действием 40%-й фтористоводородной кислоты можно представить в виде следующих схем:



В отличие от фторидоуранилатов(VI) щелочных металлов, (NH₄)₃UO₂F₅ в тех же условиях теряет меньшее число молекул NH₄F. При этом образуется соединение (NH₄)₂(UO₂)₃F₈·4H₂O. Такое же по составу соединение, как показано выше, образуется также в системе NH₄F-UO₂F₂-H₂O.

Более глубокий процесс разложения комплексных фторидов уранила в среде фтористоводородной кислоты вызван способностью ионов F⁻ к образованию устойчивых бифторидных и полифторидных анионов, что определяет сдвиг равновесия в сторону их образования и в конечном итоге приводит к разложению комплексных фторидов уранила. Рентгенографическое исследование пентафторидоуранилатов(VI) калия, рубидия и цезия подтвердило их индивидуальность. Рентгенограммы Rb(UO₂)₂F₅ и Cs(UO₂)₂F₅ индиферированы в ромбической сингонии, а рентгенограмма K(UO₂)₂F₅ – в тетрагональной (табл. 2).

Исследование поведения комплексных фторидов уранила в растворе фтористоводородной кислоты позволило предложить простой способ синтеза соединений состава M(UO₂)₂F₅ (M-K, Rb, Cs).

Таблица 2

Рентгенографические характеристики ряда комплексных фторидов уранила

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки				Z	Плотность, г/см ³		Литература
		a, Å	b, Å	c, Å	Угол, град.		ρ _(эксп)	ρ _(выч)	
RbUO ₂ F ₅ ·H ₂ O	Моноклиная	5.754	11.396	9.167	β = 96.05	4	4.71	4.72	[14]
(NH ₄) ₃ (UO ₂) ₂ F ₅	Тетрагональная	8.62		11.57					[23]
K(UO ₂) ₂ F ₅	Тетрагональная	8.407		11.785					[21]
Rb(UO ₂) ₂ F ₅	Ромбическая	11.952	12.217	11.509					[21]
Cs(UO ₂) ₂ F ₅	Ромбическая	12.127	12.309	11.953					[21]
CN ₃ H ₆ (UO ₂)F ₃ ·0.5H ₂ O	Моноклиная	18.04	13.04	7.36	γ = 119.36	8	3.38	3.44	[37]
(CN ₃ H ₆) ₂ UO ₂ F ₄ ·H ₂ O	Моноклиная	8.45	10.26	14.09	β = 106.05	4	2.67	2.74	[37]
(CN ₃ H ₆) ₃ UO ₂ F ₃ ·H ₂ O	Моноклиная	23.691	17.252	25.095	γ = 94.82	24	2.44	2.45	[38]
C ₂ N ₂ H ₁₀ (UO ₂ F ₃) ₂	Моноклиная	5.68	7.09	13.95	β = 93.3				[39]
C ₂ N ₂ H ₁₀ [UO ₂ F ₄ (H ₂ O)]	Моноклиная	6.657	15.158	9.154	γ = 96.06	4	2.85	3.04	[39, 41]
(C ₂ N ₂ H ₁₀) ₂ UO ₂ F ₆	Триклиная	6.354	9.478	11.083	α = 89.99 β = 101.48 γ = 90.02	2	2.37	2.56	[39]

К началу наших исследований комплексные фториды уранила спектроскопически методами систематически не изучались. Систематическое исследование ИК спектров $M_3UO_2F_5$ ($M=Na, K, Rb, Cs, NH_4$), $M_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ ($M=Rb, Cs$) и $M_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ ($M=K, Rb, NH_4$) в области $4000-180 \text{ см}^{-1}$, а также ряда других синтезированных фторидоуранилатов(VI), имевшее целью установление спектральных особенностей синтезированных комплексных фторидов уранила и получения предварительных сведений об их строении, впервые проведено более полувека назад совместно с аспирантом В.И. Сергиенко.

Результаты исследований изложены в работах [26–28], а также в диссертации В.И. Сергиенко «Колебательные спектры и строение комплексных фторидов уранила» [29]. Длинноволновые ИК спектры синтезированных комплексных фторидов уранила, полученные в области $400-30 \text{ см}^{-1}$, представлены в Атласе [30].

Результаты повторного исследования французскими авторами ИК спектров $M_3UO_2F_5$ [31], $M_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ ($M=Rb, Cs$) [32], $K_5(UO_2)_2F_9$, $K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ и $K_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ [33, 34] согласуются с полученными нами данными [26–28] и подтверждают правильность сделанного отнесения частот в ИК спектрах исследованных соединений.

Детальный анализ исследованных и описанных в литературе колебательных спектров комплексных фторидов уранила с катионами щелочных металлов и аммония дан в обзоре [35].

5. Комплексные фториды уранила в систмах AF- $UO_2F_2 \cdot H_2O$ ($A=CN_3H_6, \frac{1}{2}C_2N_2H_{10}, (C_2H_5)_4N$)

Исследование систем MF- $UO_2F_2 \cdot H_2O$ ($M=Na, K, Rb, Cs, NH_4$) показало, что состав образующихся в них комплексных фторидов уранила и, вероятно, их строение зависят от размера катиона M^+ .

С целью получения более полной картины этой зависимости изучено взаимодействие в водном растворе UO_2F_2 и фторидов ряда протонированных органических оснований и тетраэтиламмония, содержащих более крупные по размеру, чем Cs^+ , катионы. Ниже приведены результаты исследования систем AF- $UO_2F_2 \cdot H_2O$ с фторидами гуанидиния и этилендиаммония (табл. 1).

Взаимодействие CN_3H_6F и UO_2F_2 исследовали в интервале мольных отношений компонентов от 0.25:1 до 20:1 [10]. При добавлении к концентрированному раствору UO_2F_2 (0.01 моля) раствора CN_3H_6F , содержащего 0.005–0.01 моля вещества, наблюдается моментальное выпадение осадка соединения, состав которого отвечает формуле $CN_3H_6(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$. Если после отделения кристаллов $CN_3H_6(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$ оставить маточный раствор для дальнейшей кристаллизации, то из раствора выделяется индивидуальное соединение, химический состав которого $CN_3H_6UO_2F_3 \cdot 0.5H_2O$.

При медленном упаривании разбавленного раствора, содержащего исходные компоненты CN_3H_6F и UO_2F_2 в отношении 2:1, были получены призматические кристаллы состава $(CN_3H_6)_2UO_2F_4 \cdot H_2O$. В интервале мольных отношений $CN_3H_6F: UO_2F_2$ от 4:1 до 20:1 из раствора кристаллизуется соединение $(CN_3H_6)_3UO_2F_5 \cdot H_2O$.

В синтезированных комплексных фторидах уранила с гуанидинием содержится большой органический катион, способный образовывать водородные связи с атомами фтора аниона. Представляло интерес изучить влияние образования водородных связей на спектроскопические характеристики группы UO_2^{2+} во фторидоуранилатах(VI) гуанидиния.

В ИК спектре $CN_3H_6(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$ (рис. 2, а) в области частот асимметричных валентных колебаний UO_2^{2+} наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 930 и 960 см^{-1} . Расщепление полосы $\nu_{as}(UO_2^{2+})$ в спектрах $CN_3H_6(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$ связано с понижением симметрии комплексного аниона и взаимодействием групп UO_2^{2+} в комплексном соединении.

Высокие значения частот валентных колебаний групп NH_2 (3508, 3418, 3325 и 3240 см^{-1}) указывают на отсутствие сильных водородных связей в структуре $\text{CN}_3\text{H}_6(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Антисимметричное валентное колебание UO_2^{2+} в спектре $\text{CN}_3\text{H}_6\text{UO}_2\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ представлено одной сравнительно узкой полосой с максимумом при 925 см^{-1} (рис. 2, б). В ИК спектрах $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M—Rb, Cs) [14] в отличие от $\text{CN}_3\text{H}_6\text{UO}_2\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ асимметричное валентное колебание группы UO_2^{2+} представлено двумя интенсивными полосами при 910–940 см^{-1} . Водородные связи в структуре $\text{CN}_3\text{H}_6\text{UO}_2\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, как и в структуре $\text{CN}_3\text{H}_6(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, слабы. В работе [10] высказано предположение, что соединения $\text{MUO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M—Rb, Cs) и $\text{CN}_3\text{H}_6\text{UO}_2\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ должны иметь различные кристаллические структуры, что и подтвердилось при определении кристаллических структур этих фторидоуранилатов(VI) [36, 37].

В ИК спектре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, в) наряду с полосой при 903 см^{-1} , относящейся к асимметричным валентным колебаниям группы UO_2^{2+} , проявляется также полоса симметричных валентных колебаний при 825 см^{-1} . Частота $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ в спектре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с соответствующими частотами в спектрах $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M—Rb, Cs) [27] имеет более высокое значение, что обусловлено образованием водородных связей в структуре тетрафторидоуранилата(VI) гуанидиния.

Особенностью ИК спектра $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{UO}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, г), отличающей его от известных спектров $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ [26, 31], является наличие двух полос асимметричных валентных колебаний группы UO_2^{2+} при 890 и 906 см^{-1} , появление которых в ИК спектре $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{UO}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является результатом образования сильных водородных связей в структуре соединения.

В ИК спектрах $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (M—Na, K, Rb, Cs) $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ лежат соответственно при 865, 855 и 847 см^{-1} . В пентафторидоуранилате(VI) аммония имеет место образование водородных связей, что приводит к повышению $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ до 887 см^{-1} [26]. Сопоставление $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$, найденных в ИК спектрах $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{UO}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, позволяет заключить, что водородные связи в структуре пентафторидоуранилата(VI) гуанидиния более сильные, чем в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$. Определение кристаллической структуры $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{UO}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [38] подтвердило сделанное заключение на основании ИК спектроскопического анализа.

Взаимодействие фторида этилендиаммония и UO_2F_2 исследовали в интервале мольных отношений компонентов от 0.25:1 до 30:1 [39]. При добавлении к раствору UO_2F_2 в воде раствора фторида этилендиаммония, взятого в мольном отношении 0.25:1, образуется мелкокристаллический осадок, состав которого отвечает формуле $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}(\text{UO}_2)_4\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При упаривании раствора, содержащего исходные компоненты в мольном отношении 0.5:1, получено соединение состава $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}(\text{UO}_2\text{F}_3)_2$. В интервале мольных отношений

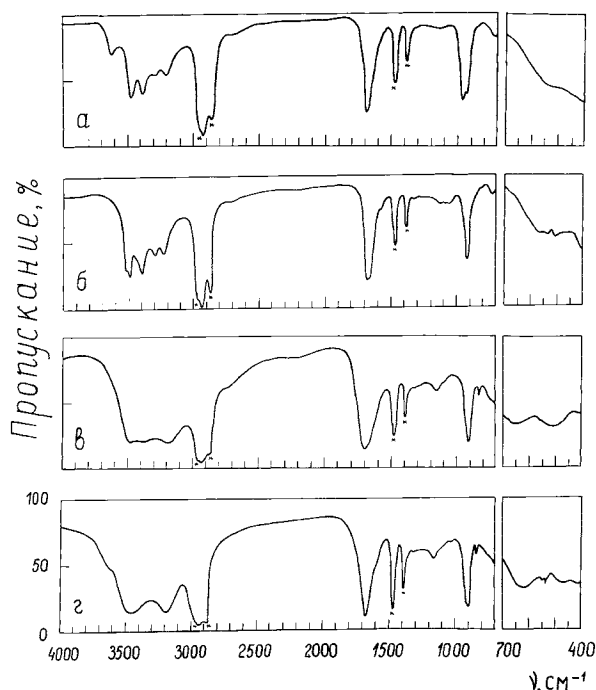


Рис. 2. ИК спектры: а — $\text{CN}_3\text{H}_6(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{CN}_3\text{H}_6\text{UO}_2\text{F}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, в — $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, г — $(\text{CN}_3\text{H}_6)_3\text{UO}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

компонентов от 0.75:1 до 15:1 из раствора кристаллизуются желто-зеленые кристаллы в виде хорошо ограненных призм состава $C_2N_2H_{10}UO_2F_4 \cdot H_2O$. В присутствии большого избытка фторида этилендиаммония (молярные отношения компонентов $>20:1$) из раствора после упаривания выделяются крупные желтые кристаллы, химический состав которых отвечает формуле $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$.

Исследование термического поведения $C_2N_2H_{10}(UO_2)_4F_{10} \cdot 6H_2O$ выявило качественно различный характер связи молекул H_2O в этом соединении. Удаление шести молекул H_2O из соединения протекает в две стадии. Четыре молекулы H_2O удаляются в интервале температур 60–115 °С, две другие – при 180–200 °С (рис. 3, а).

Дальнейшее нагревание обезвоженной соли сопровождается его разложением. В интервале температур 230–490 °С обезвоженный $C_2N_2H_{10}(UO_2)_4F_{10}$ разлагается с образованием UO_2F_2 . Термическое разложение $C_2N_2H_{10}(UO_2F_3)_2$, $C_2N_2H_{10}(UO_2F_4) \cdot H_2O$ и $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$ имеет место примерно в том же интервале температур и протекает в несколько стадий (рис. 3, б–г). Конечным продуктом их разложения является UO_2F_2 .

Для определения характера связи молекул H_2O в $C_2N_2H_{10}UO_2F_4 \cdot H_2O$ был исследован ИК спектр этого соединения, который сопоставлен с ИК спектром обезвоженной соли (рис. 4, а, б), а также со спектрами соединений $MUO_2F_3 \cdot H_2O$ (M–Rb, Cs), в структурах которых содержатся координированные атомом урана молекулы H_2O [14]. Сделано заключение [40], что молекулы H_2O в соединении $C_2N_2H_{10}UO_2F_4 \cdot H_2O$ входят в координационную сферу атома урана и что кристаллическая структура $C_2N_2H_{10}UO_2F_4 \cdot H_2O$ должна быть построена из катионов $C_2N_2H_{10}^{2+}$ и комплексных анионов $[UO_2F_4(H_2O)]^{2-}$. Эти выводы подтверждены результатами рентгеноструктурного исследования кристаллов $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4(H_2O)]$ [41].

Валентные колебания молекул H_2O в ИК спектре $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4(H_2O)]$ (рис. 4, а) представлены интенсивной широкой полосой с максимумом примерно при 3100 cm^{-1} . Значительный сдвиг этой полосы в длинноволновую область обусловлен как координацией молекул H_2O атомами урана, так и наличием в структуре $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4(H_2O)]$ сильных водородных связей.

Особый интерес представляет единственно известный комплексный фторид уранила $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$ с отношением F: $UO_2^{2+} = 6$ для установления максимально возможного координационного числа уранила во фторидных соединениях. Анализ ИК спектра $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$ и сопоставление его с ИК спектрами $M_3UO_2F_5$ позволили заключить,

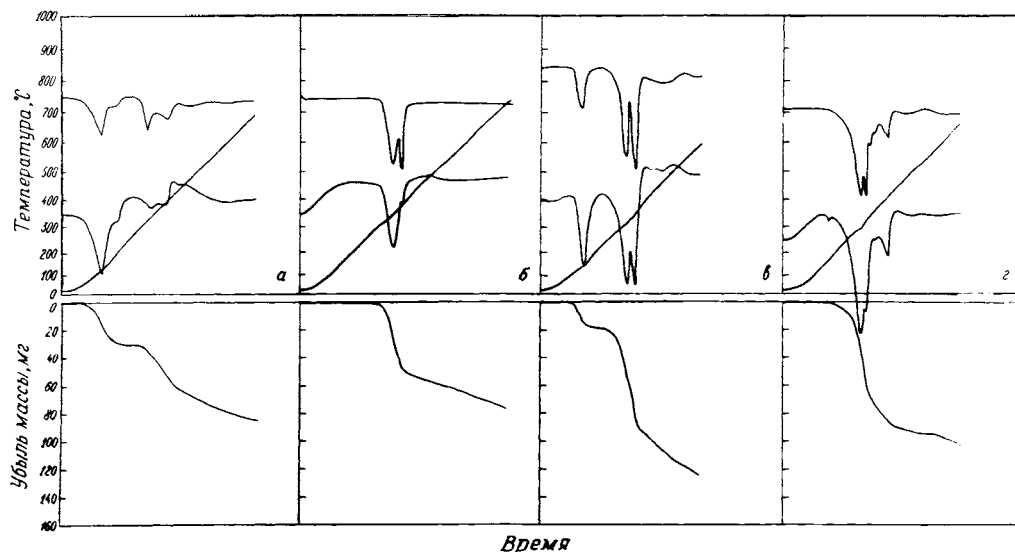


Рис. 3. Дериватограммы: а – $C_2N_2H_{10}(UO_2)_4F_{10} \cdot 6H_2O$, б – $C_2N_2H_{10}(UO_2F_3)_2$, в – $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4(H_2O)]$, г – $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$

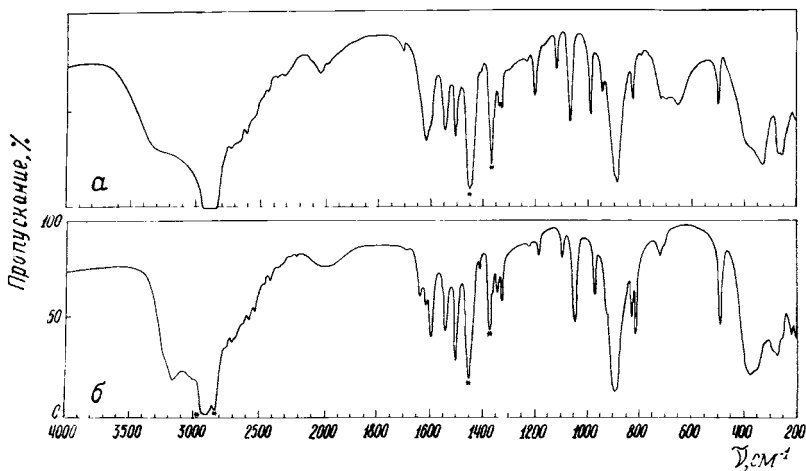


Рис. 4. ИК спектры: *a* – $C_2N_2H_{10}[UO_2F_4(H_2O)]$, *б* – $C_2N_2H_{10}(UO_2F_4)$

что в гексафторидоуранилате(VI) этилендиаммония содержатся комплексные анионы $[UO_2F_5]^{3-}$ и что соединение $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$ представляет собой двойную соль состава $(C_2N_2H_{10})_3(UO_2F_5)_2 \cdot C_2N_2H_{10}F_2$. Рентгеноструктурное исследование кристаллов $(C_2N_2H_{10})_2UO_2F_6$ [39] подтвердило это предположение и показало, что характерной для комплексных фторидов уранила является пятерная координация UO_2^{2+} в виде пентагональной бипирамиды.

Для определения условий получения и состава образующихся фторидоуранилатов(VI) тетраэтиламмония изучено взаимодействие UO_2F_2 и фторида тетраэтиламмония в интервале мольных отношений $(C_2H_5)_4NF : UO_2F_2$ от 0.5:1 до 4:1 [39, 42]. Исследования показали, что в указанном интервале мольных отношений образуется одно индивидуальное соединение, химический состав которого отвечает формуле $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$.

Пентафторидодиуранилат(VI) тетраэтиламмония представляет собой мелкокристаллический порошок желтого цвета, трудно растворимый в воде. В минеральных кислотах соединение хорошо растворяется.

На основании сопоставления ИК спектра $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$ и обезвоженной соли можно заключить, что колебаниям молекул H_2O в дигидрате отвечают полосы при 3530, 3460 и 3130 cm^{-1} (валентные колебания), 1657 cm^{-1} (деформационные колебания) и 642 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания) (рис. 5, *a*, *б*). Широкая полоса с максимумом

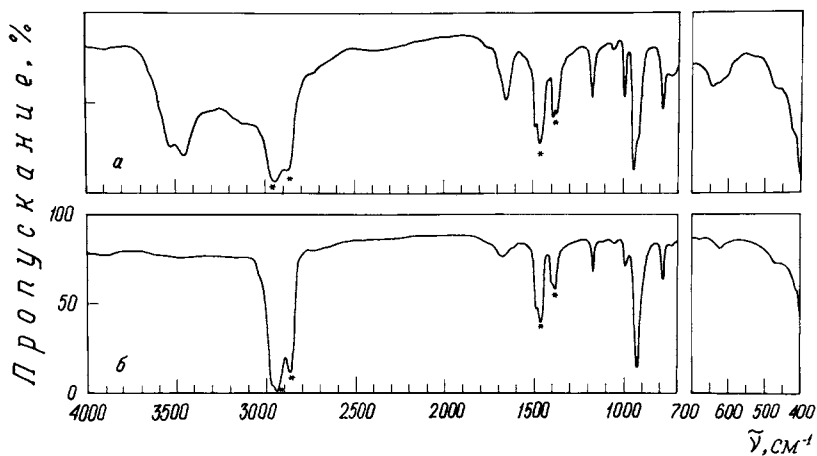


Рис. 5. ИК спектры: *a* – $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5 \cdot 2H_2O$, *б* – $(C_2H_5)_4N(UO_2)_2F_5$

при 3130 см^{-1} характеризует валентные колебания координированных молекул H_2O . Полосы валентных колебаний изолированных молекул H_2O в спектре $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лежат в более высокочастотной области и представлены дублетом при 3530 и 3460 см^{-1} .

Изменения в структуре дигидрата пентафторидодиуранилата(VI) тетраэтиламмония, вызванные обезвоживанием соли, отчетливо проявляются в частотах асимметричных валентных колебаний группы UO_2^{2+} . В ИК спектре $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полоса асимметричного валентного колебания UO_2^{2+} расщеплена на два компонента с максимумами при 948 и 918 см^{-1} , в то время как в спектре безводной соли валентное колебание UO_2^{2+} представлено одной полосой при 937 см^{-1} . Вероятно, при дегидратации $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет место дальнейшая полимеризации соли.

6. Фторидоуранилаты(VI) двухвалентных переходных металлов

Из комплексных фторидов уранила с катионами двухвалентных металлов было известно лишь соединение $\text{Ba}_3(\text{UO}_2\text{F}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2]. Попытка получить фторидные соединения уранила с двухвалентными катионами Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} не увенчалась успехом [2].

Нами осуществлен синтез фторидоуранилатов(VI) двухвалентных переходных металлов, которым первоначально в кратком сообщении [43] был приписан состав $\text{MUO}_2\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$).

При определении кристаллической структуры $\text{NiUO}_2\text{F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ химический состав соединения был уточнен и показано, что этому соединению отвечает формула $\text{Ni}_3[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [44]. Такой же состав имеют изоструктурные никелевой соли соответствующие фторидоуранилаты(VI) кобальта и цинка.

Тетрафторидоуранилат(VI) никеля состава $\text{NiUO}_2\text{F}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ был получен в работе [45]. Установлено, что при одном и том же мольном отношении компонентов (1:1), но в присутствии различных количеств HF из раствора кристаллизуются различные по составу фторидоуранилаты(VI) двухвалентных металлов. При малом содержании HF в растворе образуется соединение $\text{NiUO}_2\text{F}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а в присутствии избытка фтористоводородной кислоты из раствора кристаллизуется $\text{M}_3[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

7. Комплексные фториды уранила со смешанными катионами

Комплексные фториды уранила, содержащие во внешней сфере одновременно смешанные катионы, в частности катионы одно- и двухвалентных металлов, в литературе не были известны. С целью выяснения возможности получения таких соединений, установления их химического состава и изучения свойств исследовано взаимодействие в водном растворе между уранилфторидом и фторидами щелочных металлов (аммония), а также фторидами двухвалентных переходных металлов ($\text{M}(\text{II})=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$), взятыми в различных мольных отношениях. Установлено, что индивидуальные соединения состава $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуются при мольном отношении компонентов $\text{M}'\text{F}_2:\text{M}''\text{F}:\text{UO}_2\text{F}_2$, равном 1:0.65-0.8:1 [11]. Соединения $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляют собой окрашенные кристаллические вещества, умеренно растворимые в воде и устойчивые на воздухе. По данным [46], кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ принадлежат к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/b$. Из сравнения дифрактограмм $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сделано заключение, что синтезированные фторидоуранилаты(VI) со смешанными одно- и двухвалентными катионами $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изотипны. Определены рентгенографические характеристики соединений $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [47], которые приведены в табл. 3.

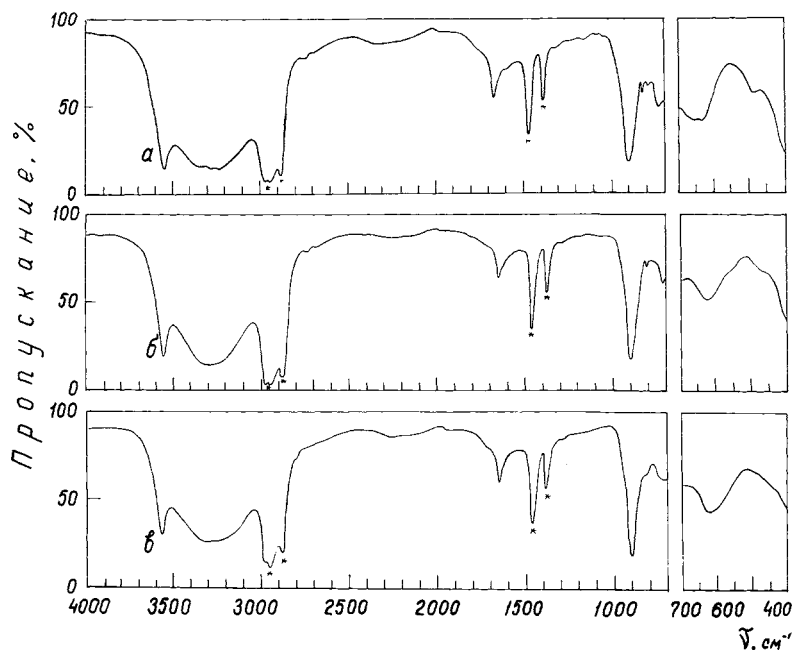
Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает в три этапа. В качестве промежуточного продукта термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется

Рентгенографические данные $M'_2M''(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$ (Пр. гр. $P2_1/b$, $Z=2$)

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	Угол, град.
$(NH_4)_2Ni(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.572	14.807	10.342	123°6'
$(NH_4)_2Co(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.57	14.83	10.38	123°5'
$(NH_4)_2Zn(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.58	14.85	10.38	123°8'
$(NH_4)_2Cu(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.57	14.90	10.35	123°54'
$(NH_4)_2Cd(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.64	14.96	10.58	123°27'
$K_2Mn(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.54	14.95	10.36	123°8'
$K_2Co(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.53	15.03	10.26	123°40'
$K_2Ni(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.48	14.95	10.22	123°24'
$K_2Cu(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.46	15.02	10.19	123°39'
$K_2Zn(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.48	14.89	10.23	123°17'
$K_2Cd(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.55	14.89	10.40	123°56'
$Rb_2Mn(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.63	14.95	10.54	123°41'
$Rb_2Co(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.60	14.90	10.42	123°54'
$Rb_2Ni(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.59	14.89	10.34	123°59'
$Rb_2Cu(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.40	14.74	10.44	123°53'
$Rb_2Zn(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.58	14.87	10.34	123°44'
$Rb_2Cd(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.65	14.99	10.57	123°32'
$Cs_2Ni(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$	6.79	14.77	10.60	123°9'

гептафторидодиуранилат(VI) со смешанными катионами аммония и двухвалентного переходного металла $(NH_4)M''(UO_2)_2F_7$, который при дальнейшем нагревании разлагается на MF_2 и UO_2F_2 .

ИК спектры $M'_2M''(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$ (рис. 6) весьма сходны, что согласуется с выводом рентгенографического исследования об изотипности данного ряда соединений. К асимметричным валентным колебаниям группы UO_2^{2+} в спектрах $M'_2M''(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$ относится интенсивная полоса с максимумом при 900 см^{-1} . В ИК спектрах $M_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ частоты

Рис. 6. ИК спектры: $Rb_2M''(UO_2)_2F_8 \cdot 6H_2O$ (M''): а – Co, б – Zn, в – Cd

валентных колебаний UO_2^{2+} лежат при $880\text{--}890\text{ см}^{-1}$ [27, 32]. Симметричные валентные колебания UO_2^{2+} в спектрах $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представлены полосами малой интенсивности при 825 см^{-1} .

В области частот валентных колебаний молекул H_2O в ИК спектрах $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются две полосы: одна сравнительно узкая и интенсивная с максимумом при 3560 см^{-1} , вторая широкая с максимумом вблизи 3300 см^{-1} , наличие которых указывает на присутствие в $\text{M}'_2\text{M}''(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ двух сортов молекул H_2O , различающихся характером образуемых водородных связей. В структуре $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O , координированные катионом Ni^{2+} , образуют водородные связи как с атомами фтора, так и с атомами кислорода соседних молекул воды и атомами кислорода уранильной группы. При этом длины водородных связей $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ составляют $2.61\text{--}2.74\text{ \AA}$, а расстояния $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ — $2.92\text{--}2.96\text{ \AA}$. Можно полагать, что широкая полоса с максимумом при 3300 см^{-1} относится к колебаниям молекул H_2O , образующих преимущественно водородные связи с атомами фтора, а полоса при 3560 см^{-1} — к колебаниям молекул воды, вовлеченных в водородные связи типа $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$.

Синтезированы и исследованы гептафторидодиуранилаты со смешанными одновалентными катионами [48]. Взаимодействием MF (M — K , Rb , Cs , NH_4) и UO_2F_2 в водном растворе получены фторидоуранилаты(VI) $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ и $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$. На состав полученных гептафторидодиуранилатов(VI) со смешанными одновалентными катионами оказывает влияние размер иона щелочного металла. В соединениях $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ два иона NH_4^+ приходятся на один атом щелочного металла, в то время как в $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ отношение $\text{NH}_4:\text{Cs} = 0.5$. Соединение $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с двумя молекулами H_2O , остальные гептафторидодиуранилаты(VI) со смешанными катионами получены безводными.

Соединение $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется в две стадии при $110\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$. В интервале температур $220\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ разлагаются с отщеплением двух молекул NH_3 . При этом образуются соединения $\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$, синтез которых из раствора описан в работе [21]. В результате термического разложения

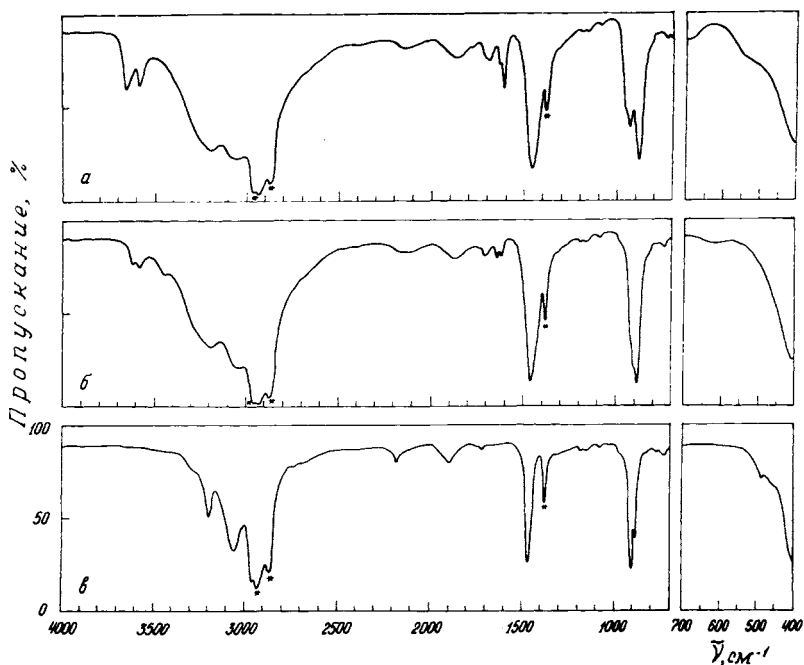


Рис. 7. ИК спектры: а — $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{Rb}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$, в — $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$

$\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$, сопровождающегося отщеплением одной молекулы NH_4F , образуется соединение CsUO_2F_3 .

В ИК спектрах гептафторидодурилатов(VI) со смешанными одновалентными катионами (рис. 7) асимметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} отвечают полосы поглощения (см^{-1}) при 881, 935, 953(пер) для $\text{K}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 886, 905(пер), 919(пер) для $\text{Rb}(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ и 890, 909 для $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$. Для сравнения: в ИК спектре $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полосы поглощения, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям UO_2^{2+} , лежат при 900 и 928 см^{-1} . Появление в ИК спектрах синтезированных гептафторидодурилатов(VI) со смешанными одновалентными катионами поглощения при 1870 и 2150 см^{-1} , относящихся к комбинационным частотам иона NH_4^+ , а также смещение частот валентных колебаний N-H в длинноволновую область (3200 и 3050 см^{-1}) свидетельствуют о прочных водородных связях, образуемых ионами NH_4^+ в этих соединениях.

Длинноволновый ИК спектр $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ отличается от длинноволнового спектра $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [30] значительным уширением полос, что также является следствием образования водородных связей в структуре. Полоса валентного колебания связей U-F в спектре $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ расщеплена на компоненты с максимумами при 372 и 339 см^{-1} . Не исключено, что полоса при 339 см^{-1} характеризует преимущественно колебания с участием мостиковых атомов фтора.

Исходя из анализа ИК спектров гептафторидодурилатов(VI) со смешанными одновалентными катионами, в работе [48] высказано предположение, что эти соединения, подобно $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, должны иметь полимерное строение. Сделанное предположение подтверждено при определении кристаллической структуры $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)(\text{UO}_2)_2\text{F}_7$ [49].

Заключение

Систематизированы и обсуждены синтезированные и исследованные методами рентгенографического и термогравиметрического анализов, ИК спектроскопии комплексные фториды уранила, образующиеся в системах $\text{MF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ с катионами щелочных металлов, аммония и ряда протонированных органических оснований. Впервые получены и исследованы комплексные фториды уранила с катионом рубидия, с двухвалентными катионами переходных металлов, а также со смешанными одновалентными, одно- и двухвалентными катионами переходных металлов.

Уточнены состав и области существования образующихся в системе $\text{CsF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$ комплексных фторидов уранила. Синтезирован и исследован ряд новых комплексных фторидов уранила с протонированными катионами органических оснований. Впервые получен анионный комплексный фторид уранила $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_2\text{UO}_2\text{F}_6$ с отношением F: $\text{UO}_2^{2+} = 6$, являющийся двойной солью состава $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3(\text{UO}_2\text{F}_5)_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}\text{F}_2$.

Определен характер термического разложения ряда синтезированных комплексных фторидов уранила. Установлено образование в качестве промежуточного продукта при термическом разложении $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_3\text{F}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ одного и того же соединения состава $\text{NH}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$.

На основании исследования поведения комплексных фторидов уранила в водном растворе и в растворе фтористоводородной кислоты предложен простой способ получения полимерных комплексных фторидов уранила из мономерных фторидоурилатов(VI).

Впервые локализованы колебательные частоты UO_2^{2+} и U-F в ИК спектрах фторидоурилатов(VI) и установлены основные спектроскопические особенности иона UO_2^{2+} в комплексных фторидах уранила.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Комплексные соединения урана / отв. ред. акад. И.И. Черняев. М.: Наука, 1964. 492 с.
2. Bolton H.C. Über die Fluorverbindungen des Urans // Z. Chem. Neue Folge. 1866. Bd 2. P. 353–356.

3. Zachariasen W.H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. III. A study of the disorder in the crystal structure of anhydrous uranyl fluoride // *Acta Crystallogr.* 1948. Vol. 1, N 6. P. 277–281.
4. Zachariasen W.H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XX. The crystal structure of tri-potassium uranyl fluoride // *Acta Crystallogr.* 1954. Vol. 7, N 12. P. 783–787.
5. Groenweghe L. A simplified method for the determination of solubility systems if one or more of the components do not take part in the solid phase. The System K^+ , UO_2^{++} , F^- , NO_3^- , H_2O // *Ind. chim. Belge.* 1954. Vol. 19, N 12. P. 1277–1282.
6. Зайцева Л.Л., Липис Л.В., Фомин В.В., Чеботарев Н.Т. Получение и свойства некоторых комплексных фторидов уранила // *Журн. неорган. химии.* 1962. Т. 7, № 7. С. 1538–1547.
7. Давидович Р.Л., Земскова Л.А. Взаимодействие уранилфторида с фторидом натрия в водном растворе // *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1978. № 8. С. 1708–1713.
8. Давидович Р.Л., Калачева Т.А. О комплексных фторидах уранила с калием и рубидием // *Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук.* 1968. № 12, вып. 5. С. 44–47.
9. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И., Калачева Т.А. Исследование взаимодействия между уранилфторидом и фтористым рубидием в водных растворах // *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1968. № 8. С. 1678–1684.
10. Давидович Р.Л., Пешков В.В., Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Синтез и исследование фтороуранилатов гуанидиния // *Коорд. химия.* 1975. Т. 1, № 6. С. 771–778.
11. Давидович Р.Л., Пешков В.В., Буслаев Ю.А. Синтез комплексных фторидов уранила состава $(NH_4)_2M(UO_2F_4) \cdot 6H_2O$ и их свойства // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 212, № 5. С. 1114–1117.
12. Chakravorti M.C., Majumder M.N., Bandyopadhyay N. Fluoro complexes of hexavalent Uranium. salts of the series $[(UO_2)_2F_7]^{3-}$, part II // *J. Indian Chem. Soc.* 1971. Vol. 48, N 6. P. 599–601.
13. Chourou S., Dao N.Q. Mise en evidence d'une chaine lineaire d'ions complexes $[(UO_2)_2F_6-F_{22}]^{3-}$ dans le compose $Na_3(UO_2)_2F_7 \cdot 6H_2O$ // *Compt. rendus Acad. Sc. Paris.* 1976. T. 282C, N 7. P. 337–339.
14. Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А., Сергиенко В.И., Иванов С.Б., Пешков В.В., Михайлов Ю.Н. О трифтордиоксоуранилатах рубидия и цезия // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 214, № 2. С. 332–335.
15. Brusset H., Dao N.Q. Donnees cristallographiques des composés définis du système $CsF-UO_2F_2-H_2O$ // *Compt. rendus Acad. Sc. Paris.* 1970. T. 271C, N 4. P. 303–306.
16. Гагаринский Ю.В., Давидович Р.Л. Исследование физико-химических свойств соединений редких и рассеянных элементов, методов обогащения руд и разложения редкометалльных минералов, а также выделения из них названных веществ: Отчет о НИР (заключительный) / Отдел химии ДВНЦ АН СССР. Владивосток. 1970. ВНИЦентр. Инв. No. Б 100872, 179 с.
17. Brusset H., Dao N.Q. Ordre et desordre dans la structure cristalline du pentafluoxyuranate de cesium // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. Vol. 33, N 5. P. 1365–1372.
18. Ferris L.M. Ammonium fluoride – uranyl fluoride – water system // *J. Chem. Engng. Data.* 1960. Vol. 5, N 3. P. 241.
19. Цветков А.А., Селезнев В.П., Судариков Б.Н., Громов Б.В. Исследование растворимости в системе $UO_2F_2-NH_4F-H_2O$ // *Журн. физ. химии.* 1971. Т. 45, № 4. С. 1001–1002.
20. Селезнев В.П., Цветков А.А., Судариков Б.Н., Громов Б.В. О гидратах пентафтородиуранилата аммония // *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16, № 8. С. 2201–2205.
21. Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А. Сольволитические реакции комплексных фтороуранилатов // *Докл. АН СССР.* 1970. Т. 191, № 2. С. 355–357.
22. Галкин Н.П., Верягин У.Д., Карпов В.И. Некоторые физико-химические свойства аммонийуранилпентафторида // *Журн. неорган. химии.* 1962. Т. 7, № 8. С. 2020–2022.
23. Давидович Р.Л., Эпов Д.Г., Буслаев Ю.А. Термическая устойчивость фтороуранилатов аммония // *Докл. АН СССР.* 1970. Т. 193, № 4. С. 822–825.
24. Судариков Б.Н., Селезнев В.П., Раков Э.Г., Куляко Ю.М. О разложении пентафторуранилата аммония при нагревании // *Журн. неорган. химии.* 1970. Т. 15, № 10. С. 2773–2776.
25. Васильев В.П., Золотарев Е.К., Капустинский А.Ф., Мищенко К.П., Подгорная Е.А., Яцимирский К.Б. Наиболее вероятные значения химических теплот, энергий и энтропий гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25 С // *Журн. физ. химии.* 1960. Т. 34, № 8. С. 1762–1767.
26. Sergienko V.I., Davidovich R.L. IR-Absorption Spectra of the $M_3UO_2F_3$ complexes // *Spectroscopy Letters.* 1970. Vol. 3, N 1. P. 27–34.
27. Sergienko V.I., Davidovich R.L. IR-Spectra of $M_2UO_2F_4 \cdot H_2O$ complexes // *Spectroscopy Letters.* 1970. Vol. 3, N 2. P. 35–42.
28. Сергиенко В.И., Давидович Р.Л. Инфракрасные спектры поглощения многоядерных фтористых соединений уранила // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1968. № 9, вып. 4. С. 71–77.
29. Сергиенко В.И. Колебательные спектры и строение комплексных фторидов уранила: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 1971. 150 с.
30. Харитонов Ю.Я., Давидович Р.Л., Костин В.И. Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III-V групп и уранила. М.: Наука, 1977. 284 с.
31. Dao N.Q., Knidiri M. Etude des composés $M_3UO_2F_3$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) par spectrophotometries d'absorption i.r. et de diffusion Raman-II. Spectres d'absorption i.r. // *Spectrochim. Acta.* 1976. Vol. 32A, N 3. P. 481–486.

32. Brusset H., Dao N.Q., Knidiri M. Etudes par spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des ions condensés - II. Spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des complexes $M_4(VO_2)_2F_8 \cdot 2H_2O$ ($M = Rb, Cs$) et l'analyse en coordonnées normales de l'ion $(VO_2)_2F_8^{4+}$ // *Spectrochim. Acta.* 1978. Vol. 34A, N 2. P. 185–193.
33. Dao N.Q., Knidiri M. Etudes par spectroscopies d'absorption i.r. et de diffusion Raman des ions condensés - I. Cas du complexe $K_3(VO_2)_2F_9$ // *Spectrochim. Acta.* 1975. Vol. 31A, N 12. P. 1829–1838.
34. Dao N.Q., Brusset H., Knidiri M. Spectres vibrationnels des composés $K_3(VO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ et $K_2(VO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$ // *Compt. rendus Acad. Sc. Paris.* 1978. T. 287C, N 13. P. 511–514.
35. Давидович Р.Л. Кристаллические структуры и колебательные спектры комплексных фторидов уранила. Владивосток, 1978. Деп. ВИНТИ 24.03.78. No 1547-78. 39 с.
36. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Кузнецов В.Г., Пешков В.В. О структуре кристаллов $Cs_2[(VO_2)_2F_6(H_2O)_2]$ // *Журн. структур. химии.* 1974. Т. 15, № 5. С. 943.
37. Михайлов Ю.Н., Иванов С.Б., Удовенко А.А., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л., Пешков В.В. Структура кристаллов $(CN_3H_6)_2[(VO_2)_2F_6] \cdot H_2O$ // *Коорд. химия.* 1975. Т. 1, № 11. С. 1574–1575.
38. Иванов С.Б. Стереохимические закономерности в ряду фторуранилатов: дис. ... канд. хим. наук / ИОНХ АН СССР. М., 1980. 188 с.
39. Давидович Р.Л., Земскова Л.А., Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Синтез и строение комплексных фторидов уранила с катионами тетраэтиламмония и этилендиаммония // *Химия урана / под ред. акад. Б.Н. Ласкорина.* М.: Наука, 1981. С. 217–224.
40. Давидович Р.Л., Щелоков Р.Н. Строение гидрата тетрафторуранилата этилендиаммония // *Коорд. химия.* 1980. Т. 6, № 2. С. 312–313.
41. Иванов С.Б., Давидович Р.Л., Михайлов Ю.Н., Щелоков Р.Н. Кристаллическая структура аквотетрафторуранилата этилендиаммония // *Коорд. химия.* 1982. Т. 8, № 2. С. 211–214.
42. Давидович Р.Л., Земскова Л.А., Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н. О пентафтородиуранилате тетраэтиламмония // *Коорд. химия.* 1979. Т. 5, № 1. С. 91–94.
43. Давидович Р.Л., Буслаев Ю.А., Мурзаханова Л.М. Синтез некоторых новых комплексных фторуранилатов // *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1968. № 3. С. 687–688.
44. Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура $Ni_3[(VO_2)_2F_7]_2 \cdot 18H_2O$ // *Журн. структур. химии.* 1981. Т. 22, № 2. С. 188–191.
45. Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура гептагидрата тетрафтородикоосураната(VI) никеля // *Коорд. химия.* 1982. Т. 8, № 9. С. 1250–1255.
46. Михайлов Ю.Н., Удовенко А.А., Кузнецов В.Г., Бутман Л.А., Кох Л.А. О кристаллической структуре $Ni(NH_4)_2[(VO_2)_2F_8] \cdot 6H_2O$ // *Журн. структур. химии.* 1973. Т. 14, № 1. С. 170.
47. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Пешков В.В., Буслаев Ю.А. Рентгенографическое исследование октафтородиуранилатов(VI) $M'_2[M''(H_2O)_6][(VO_2)_2F_8]$ // *Журн. неорганической химии.* 1974. Т. 19, № 12. С. 3401–3402.
48. Давидович Р.Л. Гептафтородиуранилаты со смешанными катионами // *Изв. АН СССР. Серия хим.* 1976. № 6. С. 1386–1388.
49. Иванов С.Б., Михайлов Ю.Н., Кузнецов В.Г., Давидович Р.Л. О структуре кристаллов гептафтородиуранилата цезия и аммония $Cs_2NH_4[(VO_2)_2F_7]$ // *Коорд. химия.* 1980. Т. 6, № 11. С. 1746–1750.

REFERENCES

1. Chernyaev I.I. (ed.). *Kompleksnye soedineniya urana. = [Uranium complexes].* М.: Nauka; 1964. 492 p. (In Russ.).
2. Bolton H.C. Über die Fluorverbindungen des Urans. *Z. Chem. Neue Folge.* 1866;(2):353-356.
3. Zachariasen W.H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. III. A study of the disorder in the crystal structure of anhydrous uranyl fluoride. *Acta Crystallogr.* 1948;1(6):277-281.
4. Zachariasen W.H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XX. The crystal structure of tri-potassium uranyl fluoride. *Acta Crystallogr.* 1954;7(12):783-787.
5. Groenweghe L. A simplified method for the determination of solubility systems if one or more of the components do not take part in the solid phase. The system $K^+, UO_2^{++}, F^-, NO_3^-, H_2O$. *Ind. chim. Belge.* 1954;19(12):1277-1282.
6. Zaitseva L.L., Lipis L.V., Fomin V.V., Chebotarev N.T. Poluchenie i svoystva nekotorykh kompleksnykh fluoridov uranila = [Preparation and properties of some fluoride complexes of uranyl]. *Zh. neorgan. khim.* 1962;7(7):1538-1547. (In Russ.).
7. Davidovich R.L., Zemskova L.A. Vzaimodeystvie uranilflorida s fluoridom natriya v vodnom rastvore = [Interaction of uranyl fluoride with sodium fluoride in aqueous solution]. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1978;(8):1708-1713. (In Russ.).
8. Davidovich R.L., Kalacheva T.A. O kompleksnykh fluoridakh uranila s kaliem i rubidiem = [On complex uranyl fluorides with potassium and rubidium]. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk.* 1968;12(5):44-47. (In Russ.).
9. Davidovich R.L., Sergienko V.I., Kalacheva T.A. Issledovanie vzaimodeystviya mezhdur uranilfloridom i fluoridom rubidiem v vodnykh rastvorakh = [Study of the interaction between uranyl fluoride and rubidium fluoride in aqueous solutions]. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1968;(8):1678-1684. (In Russ.).

10. Davidovich R.L., Peshkov V.V., Ivanov S.B., Mikhailov Yu.N., Shchelokov R.N. Sintez i issledovanie ftoruranilatov guanidiniya = [Synthesis and study of guanidinium fluorouranilates]. *Koord. khimiya*. 1975;1(6):771-778. (In Russ.).
11. Davidovich R.L., Peshkov V.V., Buslaev Yu.A. Sintez kompleksnykh ftoridov uranila sostava $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{IV}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i ikh svoystva = [Synthesis of complex uranyl fluorides of composition $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{IV}(\text{UO}_2\text{F}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and their properties]. *Dokl. AN SSSR*. 1973;212(5):1114-1117. (In Russ.).
12. Chakravorti M.C., Majumder M.N., Bandyopadhyay N. Fluoro Complexes of Hexavalent Uranium. Salts of the Series $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_7]^{3-}$, Part II. *J. Indian Chem. Soc.* 1971;48(6):599-601.
13. Chourou S., Dao N.Q. Mise en evidence d'une chaine lineaire d'ions complexes $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_6\text{-F}_{22}]^{3-}$ dans le compose $\text{Na}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Compt. rendus Acad. Sc. Paris*. 1976;282C(7):337-339.
14. Davidovich R.L., Buslaev Yu.A., Sergienko V.I., Ivanov S.B., Peshkov V.V., Mikhailov Yu.N. O triftdioksouranatakh rubidiya i tseziya = [About rubidium and cesium trifluorodioxouranates]. *Dokl. AN SSSR*. 1974;214(2):332-335. (In Russ.).
15. Brusset H., Dao N.Q. Donnees cristallographiques des composés définis du système $\text{CsF-UO}_2\text{F}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Compt. rendus Acad. Sc. Paris*. 1970;271C(4):303-306.
16. Gagarinskii Yu.V., Davidovich R.L. Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv soedinenii redkikh i rasseyannykh ehlementov, metodov obogashcheniya rud i razlozheniya redkometal'nykh mineralov, a takzhe vydeleniya iz nikh nazvannykh veshchestv: Otchet o NIR (zaklyuchitel'nyi) = [Investigation of the physicochemical properties of compounds of rare and trace elements, methods of enrichment of ores and decomposition of rare-metal minerals, as well as the isolation of these substances from them: Research report (final) / Department of Chemistry, Far Eastern Scientific Center of the USSR Academy of Sciences. Vladivostok. 1970 VNTI Centre. Inv. no. B 100872, 179 p.]. Otdel khimii DVNTs AN SSSR. Vladivostok; 1970. VNTI Tsent. Inv. No. B 100872. 179 p. (In Russ.).
17. Brusset H., Dao N.Q. Ordre et desordre dans la structure cristalline du pentafluoxyuranate de cesium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971;33(5):1365-1372.
18. Ferris L.M. Ammonium Fluoride – Uranyl Fluoride – Water System. *J. Chem. Engng. Data*. 1960;5(3):241.
19. Tsvetkov A.A., Seleznev V.P., Sudarikov B.N., Gromov B.V. Issledovanie rastvorimosti v sisteme $\text{UO}_2\text{F}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ = [Solubility study in the $\text{UO}_2\text{F}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ system]. *Zh. fiz. khimii*. 1971;45(4):1001-1002. (In Russ.).
20. Seleznev V.P., Tsvetkov A.A., Sudarikov B.N., Gromov B.V. O gidratakh pentaftorodiuranilata ammoniya = [About ammonium pentafluorodiuranilate hydrates]. *Zh. neorgan. khimii*. 1971;16(8):2201-2205. (In Russ.).
21. Davidovich R.L., Buslaev Yu.A. Sol'voliticheskie reaktsii kompleksnykh ftoruranilatov = [Solvolytic reactions of complex fluorouranilates]. *Dokl. AN SSSR*. 1970;191(2):355-357. (In Russ.).
22. Galkin N.P., Vertyan U.D., Karpov V.I. Nekotorye fiziko-khimicheskije svoystva ammoniiuranilpentaftorida = [Some physical and chemical properties of ammonium uranyl pentafluoride]. *Zh. neorgan. khimii*. 1962;7(8):2020-2022. (In Russ.).
23. Davidovich R.L., Ehpov D.G., Buslaev Yu.A. Termicheskaya ustoichivost' ftoruranilatov ammoniya = [Thermal stability of ammonium fluorouranilates]. *Dokl. AN SSSR*. 1970;193(4):822-825. (In Russ.).
24. Sudarikov B.N., Seleznev V.P., Rakov Eh.G., Kulyako Yu.M. O razlozhenii pentaftoruranilata ammoniya pri nagrevanii = [On the decomposition of ammonium pentafluorouranilate upon heating]. *Zh. neorgan. khimii*. 1970;15(10):2773-2776. (In Russ.).
25. Vasil'ev V.P., Zolotarev E.K., Kapustinskii A.F., Mishchenko K.P., Podgornaya E.A., Yatsimirskii K.B. Naibolee veroyatnye znacheniya khimicheskikh teplot, ehnergii i ehntropii gidratatsii otdel'nykh ionov pri beskonechnom razbavlenii i 25 C = [The most probable values of chemical heats, energies and entropies of hydration of individual ions at infinite dilution and 25 C]. *Zh. fiz. khimii*. 1960;34(8):1762-1767. (In Russ.).
26. Sergienko V.I., Davidovich R.L. IR-Absorption Spectra of the $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ Complexes. *Spectroscopy Letters*. 1970;3(1):27-34.
27. Sergienko V.I., Davidovich R.L. IR-Spectra of $\text{M}_2\text{UO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Complexes. *Spectroscopy Letters*. 1970;3(2):35-42.
28. Sergienko V.I., Davidovich R.L. Infrazrasnye spektry pogloshcheniya mnogoyadernykh ftoristykh soedinenii uranila = [Infrared absorption spectra of polynuclear uranyl fluoride compounds]. *Izv. SO AN SSSR. Ser. khim. nauk*. 1968;9(4):71-77. (In Russ.).
29. Sergienko V.I. Kolebatel'nye spektry i stroenie kompleksnykh ftoridov uranila = [Vibrational spectra and structure of uranyl fluoride complexes]. Dis... kand. khim. nauk. Vladivostok; 1971. 150 p. (In Russ.).
30. Kharitonov Yu.Ya., Davidovich R.L., Kostin V.I. Atlas dlinnovolnovykh infrazrasnykh spektrov pogloshcheniya kompleksnykh ftoridov metallov III-V grupp i uranila = [Atlas of long-wavelength infrared absorption spectra of complex fluorides of metals III-V groups and uranyl]. M.: Nauka; 1977. 284 p. (In Russ.).
31. Dao N.Q., Knidiri M. Etude des composés $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) par spectrophotometries d'absorption i.r. et de diffusion Raman-II. Spectres d'absorption i.r. *Spectrochim. Acta*. 1976;32A(3):481-486.
32. Brusset H., Dao N.Q., Knidiri M. Etudes par spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des ions condensés - II. Spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman des complexes $\text{M}_4(\text{UO}_2)_2\text{F}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Rb, Cs) et l'analyse en coordonnées normales de l'ion $(\text{UO}_2)_2\text{F}_8^{4+}$. *Spectrochim. Acta*. 1978;34A(2):185-193.
33. Dao N.Q., Knidiri M. Etudes par spectroscopies d'absorption i.r. et de diffusion Raman des ions condensés - I. Cas du complexe $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_9$. *Spectrochim. Acta*. 1975;31A(12):1829-1838.

34. Dao N.Q., Brusset H., Knidiri M. Spectres vibrationnels des composés $K_3(UO_2)_2F_7 \cdot 2H_2O$ et $K_2(UO_2)_3F_8 \cdot 4H_2O$. *Compt. rendus Acad. Sc. Paris*. 1978;287C(13):511-514.
35. Davidovich R.L. Kristallicheskie struktury i kolebatel'nye spektry kompleksnykh fluoridov uranila = [Crystal structures and vibrational spectra of complex uranyl fluorides]. Vladivostok; 1978. Dep. v VINITI 24.03.78. No 1547-78. 39 p. (In Russ.).
36. Mikhailov Yu.N., Ivanov S.B., Udovenko A.A., Davidovich R.L., Kuznetsov V.G., Peshkov V.V. O strukture kristallov $Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$ = [Structure of $Cs_2[(UO_2)_2F_6(H_2O)_2]$ crystals]. *Zh. strukturn. khimii*. 1974;15(5):943. (In Russ.).
37. Mikhailov Yu.N., Ivanov S.B., Udovenko A.A., Kuznetsov V.G., Davidovich R.L., Peshkov V.V. Struktura kristallov $(CN_3H_6)_2[(UO_2)_2F_6 \cdot H_2O]$ = [Crystal structure of $(CN_3H_6)_2[(UO_2)_2F_6 \cdot H_2O]$]. *Koord. khimiya*. 1975;1(11):1574-1575. (In Russ.).
38. Ivanov S.B. Stereokhimicheskie zakonomernosti v ryadu fluoruranilatov = [Stereochemically regularities in the series of fluorouranilates]. M.: IONKH AN SSSR; 1980. 188 p. (In Russ.).
39. Davidovich R.L., Zemskova L.A., Ivanov S.B., Mikhailov Yu.N., Shchelokov R.N. Sintez i stroenie kompleksnykh fluoridov uranila s kationami tetraetilammoniya i ehilendiammoniya = [Synthesis and structure of complex uranyl fluorides with tetraethylammonium and ethylenediammonium cations]. In: *Uranium Chemistry* / ed. ac. V.N. Lascorin. M.: Nauka; 1981. P. 217-224. (In Russ.).
40. Davidovich R.L., Shchelokov R.N. Stroenie gidrata tetraftoruranilata ehilendiammoniya = [Structure of ethylenediammonium tetrafluorouranilate hydrate]. *Koord. khimiya*. 1980;6(2):312-313. (In Russ.).
41. Ivanov S.B., Davidovich R.L., Mikhailov Yu.N., Shchelokov R.N. Kristallicheskaya struktura akvotetraftoruranilata ehilendiammoniya = [Crystal structure of ethylenediammonium aquatetrafluorouranilate]. *Koord. khimiya*. 1982;8(2):211-214. (In Russ.).
42. Davidovich R.L., Zemskova L.A., Ivanov S.B., Mikhailov Yu.N. O pentaftorodioranilate tetraetilammoniya = [About tetraethylammonium pentafluorodioranilate]. *Koord. khimiya*. 1979;5(1):91-94. (In Russ.).
43. Davidovich R.L., Buslaev Yu.A., Murzakanova L.M. Sintez nekotorykh novykh kompleksnykh ftoruranilatov = [Synthesis of some new fluorouranilate complexes]. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1968;3(3):687-688. (In Russ.).
44. Ivanov S.B., Mikhailov Yu.N., Kuznetsov V.G., Davidovich R.L. Kristallicheskaya struktura $Ni_3[(UO_2)_2F_7]_2 \cdot 18H_2O$ = [Crystal structure of $Ni_3[(UO_2)_2F_7]_2 \cdot 18H_2O$]. *Zh. strukturn. khimii*. 1981;22(2):188-191. (In Russ.).
45. Ivanov S.B., Mikhailov Yu.N., Davidovich R.L. Kristallicheskaya struktura geptagidrata tetraftorodioksouranata(VI) nikelya = [Crystal structure of nickel tetrafluorodioxouranate(VI) heptahydrate]. *Koord. khimiya*. 1982;8(9):1250-1255. (In Russ.).
46. Mikhailov Yu.N., Udovenko A.A., Kuznetsov V.G., Butman L.A., Kokh L.A. O kristallicheskoi strukture $Ni(NH_4)_2[(UO_2)_2F_8] \cdot 6H_2O$ = [On the crystal structure of $Ni(NH_4)_2[(UO_2)_2F_8] \cdot 6H_2O$]. *Zh. strukturn. khimii*. 1973;14(1):170. (In Russ.).
47. Udovenko A.A., Davidovich R.L., Peshkov V.V., Buslaev Yu.A. Rentgenograficheskoe issledovanie oktaftorodioranilatov(VI) $M'_2[M''(H_2O)_6][(UO_2)_2F_8]$ = [X-ray study of octafluorodioranilates(VI) $M'_2[M''(H_2O)_6][(UO_2)_2F_8]$]. *Zh. neorgan. khimii*. 1974;19(12):3401-3402. (In Russ.).
48. Davidovich R.L. Geptaftorodioranilaty so smeshannymi kationami = [Heptafluorodioranilates with mixed cations]. *Izv. AN SSSR. Ser. khim.* 1976;6(6):1386-1388. (In Russ.).
49. Ivanov S.B., Mikhailov Yu.N., Kuznetsov V.G., Davidovich R.L. O strukture kristallov geptaftorodioranilata tseziya i ammoniya $Cs_2NH_4[(UO_2)_2F_7]$ = [On the crystal structure of cesium and ammonium heptafluorodioranilate $Cs_2NH_4[(UO_2)_2F_7]$]. *Koord. khimiya*. 1980;6(11):1746-1750. (In Russ.).