

СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ СОЛЕЙ УРАНИЛА И ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Электронная и колебательная спектроскопия внесла значительный вклад в изучение строения и разнообразных свойств ураниловых соединений. Пионерские работы в этом направлении были выполнены С. И. Вавиловым и его учеником А. Н. Севченко* [1, 2], которые инициировали широкое и более глубокое изучение спектральных характеристик ураниловой группы и возможного ее окружения.

С развитием ИК спектроскопии (50-е годы) в практику был введен метод взвесей в КВг, который в дальнейшем получил очень широкое распространение во многих лабораториях мира из-за своей простоты и доступности. Однако на первых порах применения этого метода некоторыми исследователями [3] было замечено аномальное поведение ИК спектров изучаемых объектов в КВг – таблетках.

Во многих работах [4 – 7] авторы пытались выяснить влияние различных внешних факторов на структуру спектров. Так, Гейтхауз и Коминз [5] при изучении ИК спектров нитратных соединений уранила в таблетках КВг основной причиной изменчивости спектров считали анионный обмен между исследуемым веществом и галогенидом щелочного металла. В дальнейшем, чтобы исключить различные процессы обмена, авторы [6, 7] прибегали к защите окошек NaCl и КВг полимерной пленкой или предпочитали работать с мелкими порошками в качестве взвесей в парафиновом масле.

Из указанных выше оригинальных работ следует, что специального исследования анионного обмена между нитратными (сульфатными, ацетатными, оксалатными, карбонатными) соединениями уранила и щелочно-галлоидными солями не проводилось. Это и послужило основной причиной для более полного изучения характера анионного обмена в условиях прямого контакта соли уранила с галоидами металлов щелочной группы. Перейдем к более полному изучению характера анионного обмена комплексов уранила со щелочно-галлоидными солями.

При исследовании спектров поликристаллических веществ, содержащих несколько компонент, приготавливались прессованные таблетки. Каждая компонента дробилась отдельно в вибромельнице до размеров частиц 50 мкм. Затем для уменьшения количества воды вещества просушивались в термостате. Спектры ИК поглощения образцов в средней инфракрасной области ($4000 - 400 \text{ см}^{-1}$) регистрировались на спектрометре Specord IR-75, а спектры люминесценции при 77 К – на спектрометре, созданном на базе ДФС-12.

Остановимся на одной из систем. Рассмотрим смесь порошков $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4F (отношение 1:6), подвергнутую механохимической активации. На дебаеграмме этого образца присутствует ряд пиков, которые можно отнести к фазе NH_4NO_3 , но в то же время отсутствуют пики, соответствующие $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и очень слабо проявляются пики фазы NH_4F . Последнее дает возможность высказать предположения о природе продуктов трибопроцессов. При этом желательно провести дополнительные исследования.

Для установления природы продуктов трибохимических превращений между рядом солей уранила и фторидами щелочных металлов или аммония проанализируем спектры люминесценции ($T = 77\text{K}$) системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 5\text{NH}_4\text{F}$ (рис. 1). Из сравнения спектров продуктов реакции (см. рис. 1, б) со спектром исходной соли уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 1, а) видно, что нижний спектр совершенно не похож на спектр в верхней части рисунка как по положению частоты чисто электронного перехода ($\nu_0 = 20013$ и $\nu_0 = 20605 \text{ см}^{-1}$), так и по колебательной структуре (частоты колебаний иона уранила $\nu_1 = 871$, $\nu_2 = 824$ и $\nu_3 = 890 \text{ см}^{-1}$). Это свидетельствует о том, что за время механохимической активации произошли про-

* 22 февраля 1993 г. исполнилось 90 лет со дня рождения бывшего ректора БГУ А. Н. Севченко, светлой памяти которого авторы и посвящают настоящую работу.

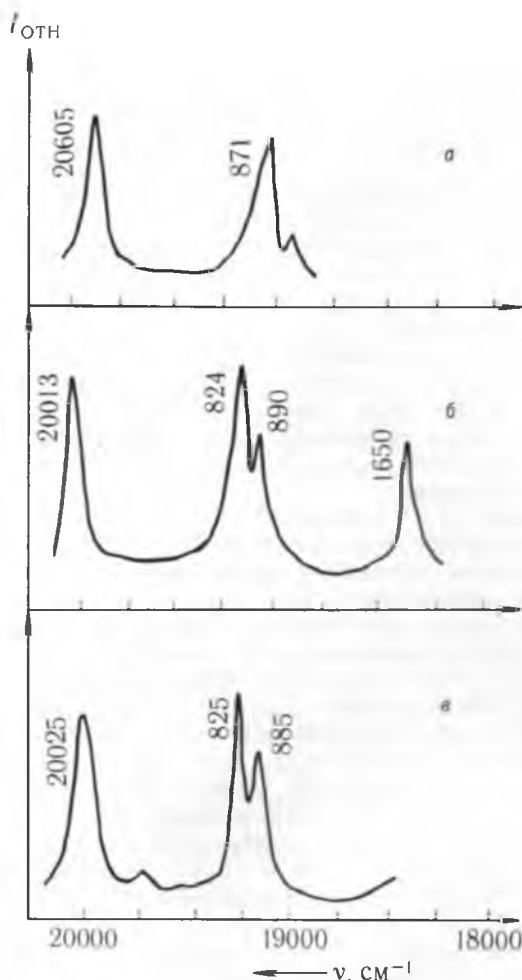


Рис. 1. Спектры люминесценции:
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{NH}_4\text{F}$ (б)
 и $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$ (в) при 77 К

цессы анионного обмена – ионы F^- вытеснили нитратные группы NO_3^- – : получился продукт $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$, спектр которого представлен на рис. 1, в. Сравнение спектра (см. рис. 1, б) со спектром (см. рис. 1, в) показывает практически полную их идентичность. Спектр (см. рис. 1, в) принадлежит модельной соли уранила $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_5$. Аналогичное рассмотрение можно провести и для других солей (напр. ураниловая соль + хлорид, бромид и иодид щелочного металла).

Подобные реакции обмена можно проследить при анализе ИК спектров исследованных систем, подвергнутых трибохимической активации. В качестве примера на рис. 2 приведены ИК спектры системы $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3 + \text{KJ}$ при различных временах механохимической активации.

Таким образом, можно сделать вывод, что в системе $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с NH_4F при мольном соотношении реагентов $1 : \geq 5$ конечным продуктом реакции является комплексный анион $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$.

Аналогичные процессы происходят и в системах ураниловая соль + хлорид, бромид или иодид щелочного металла. В спектре 2 установлено наряду с полосами поглощения координированных нитратных групп ($800, 1015, 1260, 1545 \text{ см}^{-1}$) наличие колебаний ν_3 (1380 см^{-1}) и ν_6 (830 см^{-1}), принадлежащих иону NO_3^- симметрии D_{3h} . По изменению интенсивности последних полос можно судить о количестве замещенных в ураниловой соли NO_3^- -групп. Проявление в ИК спектрах указанных частот (830 см^{-1}) свидетельствует о появлении в образцах нитратов щелочных металлов.

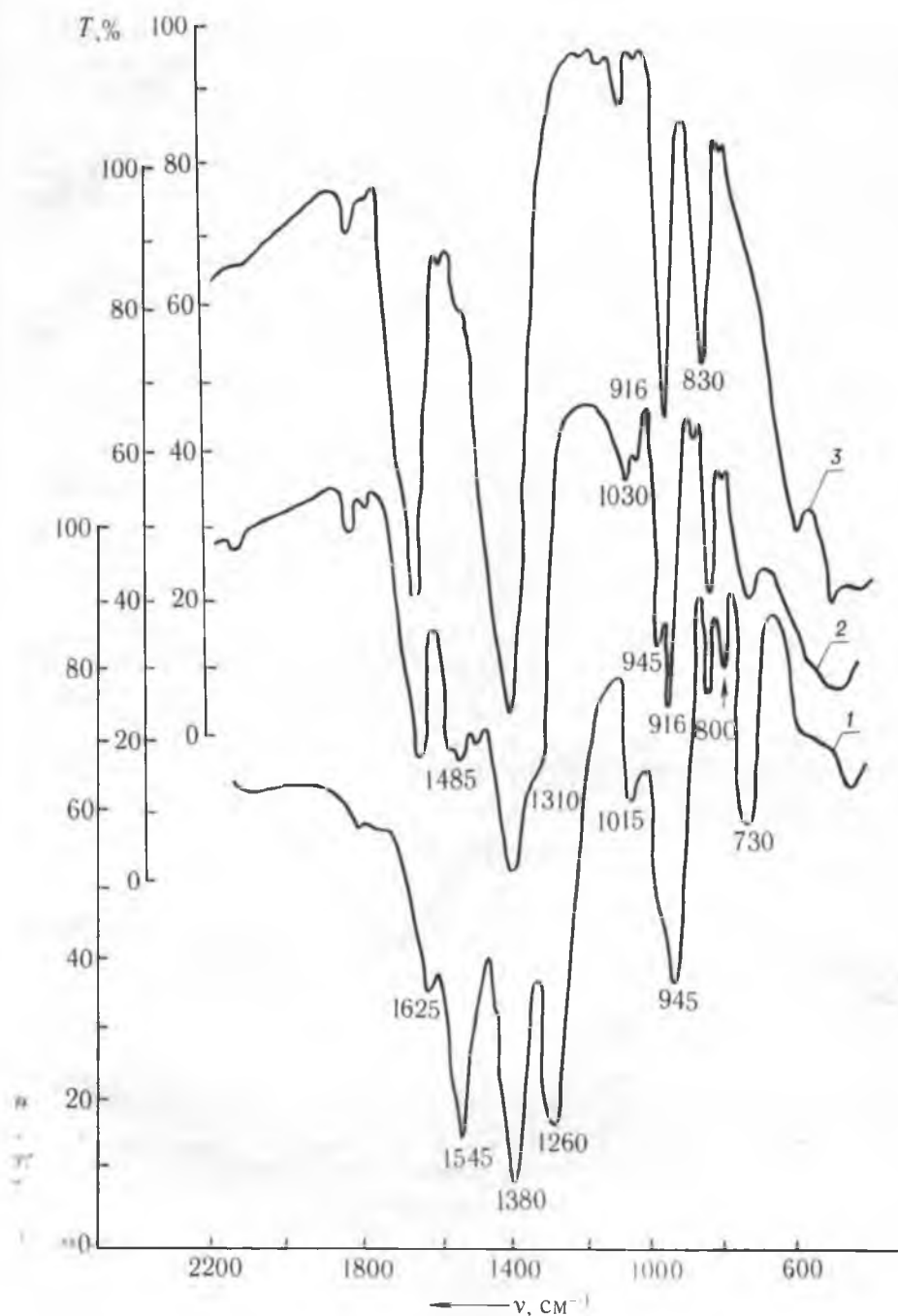


Рис. 2. Инфракрасный спектр смеси $\text{K}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_3 + \text{KJ}$, подвергнутой механической активации в течение времени

Заметим сразу, что нитраты щелочных металлов в системе $\text{K}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_3 + \text{KJ}$ начинают образовываться уже при простом контакте реагентов (без механохимической активации). В спектре образца, подвергнутого трибохимическому воздействию в течение времени $t = 0$ мин (см. рис. 2), присутствуют полосы поглощения 830 и 1380 cm^{-1} . Рост времени трибохимической активации t смеси $\text{K}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)_3 + \text{KJ}$ приводит к повышению содержания нитратов щелочных металлов среди продуктов реакции и, как следствие этого, к увеличению интенсивности упомянутых выше полос инфракрасного поглощения. Одной из характерных особенностей ИК спектров исследуемой системы является появление в области антисимметричных колебаний иона

уранила низкочастотной полосы ($\nu_3 = 916 \text{ см}^{-1}$), характерной для галогенидных комплексов UO_2^{2+} , которая при больших временах активации становится единственной, т. е. можно считать, что при больших временах активации происходит полный анионный обмен в координационной сфере уранила [8].

Следует ожидать, что при синтезе галоидных соединений уранила трибохимическая реакция в системе уранилнитрат-щелочно-галоидная соль должна проходить через этап образования разнолигандной координационной сферы UO_2^{3+} , которая содержит как группы NO_3^- , так и соответствующие галогены. Учитывая транс-эффект в реакциях замещения на галогены, геометрический анализ устойчивости комплексных соединений уранила, а также работы [8–10], можно предположить, что наиболее устойчивым промежуточным продуктом с разнолигандной координационной сферой уранила будет $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ либо $[\text{UO}_2\text{X}_3\text{NO}_3]^{2-}$ [10] (X – анион галоида), где группа NO_3^- способна поменять тип своей координации к комплексообразующему иону на унидентатный при к. ч. $\text{UO}_2^{3+} = 4$. Нитратные группы в указанных комплексах со смешанной координационной сферой UO_2^{3+} координированы к урану унидентатно, о чем свидетельствует их поглощение на частотах 1485, 1310, 1030 и 815 см^{-1} .

Аналогичное рассмотрение спектров можно провести и при использовании других реагентов в трибохимической реакции, имеющей место в смесях нитратов уранила со щелочно-галоидными солями MX (X = Cl, Br, J; M = Na, K, Rb, Cs).

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при непосредственном контактировании соединений уранила со щелочно-галоидными солями происходят сложные процессы замещения ионов, ведущие к изменению координационной сферы иона уранила. Рассмотренные реакции можно с успехом использовать при экстракционном извлечении урана из малоэффективного рудного сырья.

Список литературы

1. Вавилов С. И. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 42. С. 344.
2. Севченко А. Н. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 42. С. 349.
3. Jones L. H., Chamberlain M. M. // Journ. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 2. P. 365.
4. Meloche V. W., Kalbus G. E. // Journ. Inorg. Nucl. Chem. 1958. V. 6. № 1. P. 104.
5. Gathehouse B. M., Comyns A. S. // Journ. Chem. Soc. 1958. № 11. P. 3965.
6. Coldow G. L., Van Cleave A. B., Eager R. L. // Can. Journ. Chem. 1960. V. 38. P. 772.
7. Allpress J. G., Hambly A. N. // Austr. Journ. Chem. 1959. V. 12. № 3. P. 569.
8. Комяк А. И., Серафимович А. И., Шашков С. Н. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. наук. 1988. № 4. С. 102.
9. Комплексные соединения урана /Под ред. И. И. Черняева. М., Наука. 1975.
10. Суглобов Д. Н. Исследования в области химии неводных растворов солей уранила. Л., 1970.

Поступила в редакцию 09.11.92.