

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КООРДИНАЦИИ НИТРАТНЫХ ГРУПП В СОЕДИНЕНИЯХ УРАНИЛА

Исключительно важную роль в химии урана играют соли уранила, особенно нитраты уранила, благодаря своей способности избирательно извлекаться из воднокислотных растворов рядом дешевых органических экстрагентов. Так, многие схемы технологических процессов, применяемых для извлечения урана из его природных соединений и при разделении продуктов деления урана, включают в себя на той или иной стадии перевод урана в нитрат уранила.

Многочисленные сведения о поведении нитратов уранила в различных чистых и смешанных растворителях свидетельствуют о сложности реальных физико-химических процессов и часто разноречивы [1—3], что до сих пор не позволяет построить количественную теорию растворимости и экстракции этих соединений. Для правильного понимания процессов, происходящих при растворении и экстракции, и для построения теории прежде всего необходимо знать строение комплексов, возникающих в растворах. Например, часто приходится выяснять, входит ли не входит нитратная группа в первую координационную сферу иона уранила, а если входит, то каким образом она координирована к нему: уни- или бидентатно; затем, какое количество нитратных групп входит в эту сферу и ряд других вопросов. В связи с этим возникает необходимость разработки корректных спектральных критериев и методик экспериментального исследования процессов комплексообразования нитратных солей уранила.

В настоящей работе на основании анализа спектров КР и ИК поглощения кристаллических солей нитрата уранила, для которых имеются достаточно надежные рентгено- и нейтронографические данные о координации нитратных групп [4, 5], нами сделана попытка выработать некоторые спектральные критерии, необходимые для использования их при изучении комплексообразования уранила в растворах.

Ион NO_3^- в свободном состоянии имеет симметрию D_{3h} , для которой разрешены четыре типа колебаний A_1' (КР) + A_2'' (ИК) + $2E'$ (КР, ИК). При координации нитрат-иона к центральному атому металла одним или двумя атомами кислорода (уни- и бидентатная координация соответственно) симметрия его понижается до C_{2v} или иногда до C_s , как следует из работ [4—6], где приведены фрагменты координации нитратных групп в кристаллических структурах некоторых солей уранила. При понижении симметрии нитратной группы в спектрах КР и ИК должны проявляться шесть типов колебаний, активных в обоих спектрах: $3A_1 + 2B_1 + B_2$ при симметрии C_{2v} и $3A' + 3A''$ при симметрии C_s . Проявление шести колебаний в спектрах ИК и КР может произойти не только при непосредственной координации нитратных групп к металлу, но и под влиянием поляризующего влияния катиона, действующего на ион нитрата [7]. Поэтому, как показали расчеты и экспериментальные данные [8], более корректно судить о наличии координированных нитратных групп по величине расщепления колебаний ν_3 (1390 см^{-1}) и ν_4 (720 см^{-1}) иона NO_3^- симметрии D_{3h} . При этом для унидентатной координации группы NO_3^- низкочастотная компонента расщепления колебания ν_3 имеет тип симметрии A_1 . Соответствующая полоса в спектре КР должна быть поляризована, в то время как для бидентатной координации, наоборот, — поляризована высокочастотная компонента.

С учетом изложенного рассмотрим спектральное проявление различия типа координации нитратных групп в нитратных солях уранила.

На рис. 1, 2 изображены спектры КР и длинноволнового ИК поглощения $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$, а в табл. 1 приведены основные

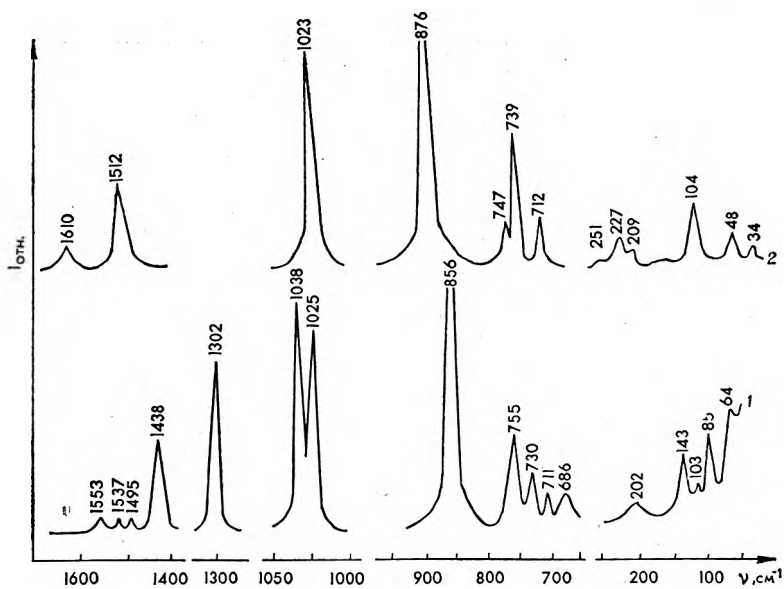


Рис. 1. Спектры КР $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ (1) и $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (2)

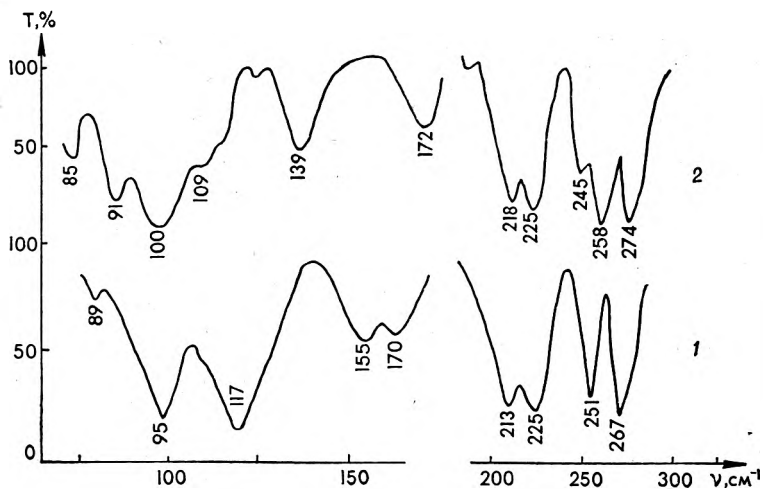
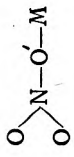



Рис. 2. Спектры длинноволнового ИК поглощения $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (1) и $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ (2)

частоты нитратных групп и их отнесение. Спектры в средней ИК области для уни- и бидентатной координации нитратной группы проанализированы в [2, 3]. Как видно из приведенных данных, для бидентатной координации величина расщепления колебания ν_3 находится в пределах $200\text{--}290\text{ см}^{-1}$ ($1550\text{--}1260\text{ см}^{-1}$), в то время как для унидентатной координации она несколько меньше: $150\text{--}180\text{ см}^{-1}$ ($1480\text{--}1300\text{ см}^{-1}$). Причем величина расщепления для бидентатной координации, как это видно из сравнения табл. 1 и 2, существенно зависит от типа металла-комплексобразователя. Различие двух координаций нитратных групп в соединениях уранила отчетливо прослеживается по спектрам КР (см. рис. 1). Спектр 2 соответствует соединению, в котором нитратные группы координированы ионом уранила бидентатно, а спектр 1 принадлежит смешанной координации нитратных групп (уни- и бидентатной) в соединении $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$.

Зависимость фундаментальных частот (см^{-1}) нитратных групп от способов их координации к урану

Способ координации	Свободный ион $\text{NO}_3^- (D_{3h})$						Составная частота	
	$\nu_1 A_1'$ (КР) 1050 (p)	$\nu_2 A_2''$ (ИК) 830	$\nu_3 E'$ (ИК, КР) 1390	$\nu_4 E'$ (ИК, КР) 720			$\nu_1 + \nu_4$ (1800—1750)	
	Интервал частот для $\text{ONO}_2^- (C_{2v})$						$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_6$
	$\nu_2 A_1$	$\nu_6 B_1$	$\nu_1 A_1$	$\nu_4 B_2$	$\nu_3 A_1$	$\nu_5 B_2$	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_6$
	1045—1025 (p)	830—815 (d)	1370—1300 (p)	1500—1460 (d)	700—675 (p)	735—725 (d)	1745—1700	1765—1740
	$\nu_2 A_1$	$\nu_6 B_1$	$\nu_1 A_1$	$\nu_4 B_2$	$\nu_3 A_1$	$\nu_5 B_2$	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_6$
	1030—1000 (p)	810—795 (d)	1565—1510 (p)	1290—1240 (d)	755—730 (p)	720—705 (d)	1785—1750	1745—1715

Следует отметить, что колебание ν_4 группы NO_3^- также расщепляется на два при координации нитратной группы, причем для бидентатной координации сдвиг расщепленных компонент происходит в коротковолновую сторону ($740—760 \text{ см}^{-1}$), а для унидентатной координации — в длинноволновую ($680—690 \text{ см}^{-1}$). При этом характерно, что для нитратных солей уранила эти колебания регистрируются значительно лучше, чем комбинированные колебания $\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + \nu_5$ нитратной группы симметрии C_{2v} , по которым в некоторых работах [7, 8] предлагают оценивать тип координации.

Кроме указанных, можно было бы использовать еще один критерий для определения типа координации нитратной группы, если проанализировать колебания уран — лиганд. К сожалению, в соединениях уранила в области 250 см^{-1} , где должны проявляться эти колебания, могут присутствовать деформационные колебания иона UO_2^{2+} , поэтому в чистом виде для соединений уранила, по-видимому, нельзя выделить колебание связи уран — кислород нитратной группы. На это колебание будет влиять деформация иона уранила, однако анализ спектров ИК поглощения и КР нитратных солей уранила в области $200—300 \text{ см}^{-1}$ позволил выделить ряд характерных частот, соответствующих уни- и бидентатной координации нитратных групп. Для бидентатной координации частоты колебаний уран — лиганд в ИК спектре расщепляются на две компоненты 213 и 225 см^{-1} . Смешанная координация нитратных групп характеризуется наличием трех полос в указанной области (см. рис. 2). Однако удивительно, что в спектре КР слабо проявляются полосы, характерные для полносимметричных колебаний уран — лиганд, по-видимому,

Таблица 2

Значения $\Delta\lambda_3$ (см^{-1}) для различных типов элементов, к которым происходит координация NO_3 -групп

Способ координации NO_3 -групп	Тип химического элемента			
	s	p	d	f
Унидентатная	102	—	225	180
Бидентатная	185	375	415	250

за счет незначительного изменения поляризуемости связи уран — кислород лиганда.

Таким образом, для установления типа координации группы NO_3^- в уранилнитратных соединениях методами колебательной спектроскопии необходимо учитывать наличие следующих особенностей в спектрах: появление шести колебаний, активных в обоих спектрах; положение полос в спектрах в указанных в табл. 1 интервалах частот; поляризацию полос в спектре КР, величину расщепления полос, ответственных за колебания группы NO_3^- , специфичную для каждой координации, учет полос в спектрах ИК поглощения в области 210—250 см^{-1} .

Было рассмотрено влияние природы центрального атома комплексообразователя и второго катиона на величину расщепления вырожденных частот группы NO_3^- . Анализ приведенных данных и ряда других работ позволил составить табл. 2, в которой представлены значения $\Delta\nu_3$ для различных типов элементов, образующих нитратные соли. Из данных табл. 2 можно заключить, что d-элементы образуют с нитратными группами наиболее сильную ковалентную связь, если о силе связи судить по величине расщепления дважды вырожденного колебания $\nu_3 \text{NO}_3^-$ -группы, хотя, как это указано в [9], такой вывод может быть преждевременным, если не учитывать других взаимодействий.

Так, в нашем случае на величину расщепления дважды вырожденного колебания $\nu_3 \text{NO}_3^-$ -группы существенное влияние оказывает и наличие катионов в слоях уранила (см. [4, 5]).

Анализ структурных данных [4, 5] показывает, что в тринитратных соединениях уранила $\text{M}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, где $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4^+$, каждая нитратная группа связана как с ураном, так и с двумя катионами. В соединениях типа $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$, где $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4^+$, комплексный анион $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ контактирует с двенадцатью ионами M , что будет оказывать влияние на частоты нитратных групп. На основании сравнительного анализа колебательных спектров соединений $\text{M}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ и $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$ можно сделать следующее заключение. Для бидентатно координированных нитратных групп расщепление ν_3 меньше в соединениях второго типа (см. табл. 1). Указанные результаты можно объяснить тем фактом, что ионное взаимодействие между ионом NO_3^- и M ослабляет связь уран — лиганд, а также частично повышает локальную симметрию группы NO_3^- за счет более симметричного расположения катионов относительно NO_3^- -групп.

Таким образом, указанные критерии типа координации нитратных групп в ураниловых соединениях могут быть использованы для установления продукта при изучении природы комплексообразования солей уранила в различных агрегатных состояниях.

Список литературы

1. Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений уранила.— М., 1968.
2. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения.— Минск, 1981.— Т. 1.
3. Новицкий Г. Г., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения.— Минск, 1981.— Т. 2.
4. Barclay G. A., Sabine T. M., Taylor J. C. // Acta Cryst.— 1965.— V. 19.— P. 205.
5. Taylor J. C., Mueller M. H. // Acta Cryst.— 1965.— V. 19.— P. 536.
6. Капшуков И. И., Волков Ю. Ф., Яковлев Г. Н., Москвичев Е. П., Лебедев А. Н.— ЖСХ.— 1971.— Т. 12.— С. 94.
7. Беленькая Е. Н., Кириллов С. А., Агулянский А. И.— Теоретич. и эксперимент. химия.— 1977.— Т. 13.— № 4.— С. 512.
8. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей.— Киев, 1977.
9. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимирский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов.— Киев, 1977.— С. 257.

Поступила в редакцию 14.05.85.

УДК 621.372.853

А. П. ХАПАЛЮК, Ю. А. ЛОГВИН

ОТКРЫТЫЙ РЕЗОНАТОР С ГАУССОВОЙ ДИАФРАГМОЙ

В простейших оптических резонаторах отражающими элементами служат сферические зеркала, которые корректируют только фазу падающего на них пучка [1]. Дифракция на краях зеркал небольших размеров приводит к корректировке пучка и по амплитуде, что можно учесть, если считать радиус кривизны зеркала комплексной величиной. В этом случае появляется возможность с помощью параболического уравнения изучать резонаторы как с фазовой, так и с амплитудной корректировкой луча [2—5].

В настоящей работе рассчитывается резонатор, первое зеркало которого имеет комплексный радиус кривизны $\rho = \rho_1 + i\rho_2$ (содержит гауссову диафрагму [1]). В параксиальном приближении коэффициент отражения зеркала определяется формулой

$$R_1(x) = R_{01} \exp(ikNx^2/\rho_1 + i\rho_2), \quad (1)$$

где ρ_1 учитывает фазовую, а ρ_2 — амплитудную корректировку пучка; R_{01} — постоянная часть коэффициента отражения; k — волновое число; $N = n + ix$ — комплексный показатель преломления среды, заполняющей резонатор. Второе зеркало предполагается плоским с постоянным коэффициентом отражения R_2 . Первое зеркало расположено при $z = 0$, второе — при $z = L$ (L — длина резонатора). Для выяснения принципиальной роли мнимой части радиуса кривизны ρ_2 достаточно ограничиться двумерным (z — продольная, x — поперечная декартовы координаты) случаем и рассмотреть основную (гауссову) моду.

Как обычно [1], поперечную компоненту электрического поля моды будем искать в виде суммы двух простых гауссовых пучков с противоположными направлениями распространения:

$$E^a(x, z) = \frac{A \exp(-ikNz)}{\sqrt{k n \omega_a^2 - i(z-a)}} e^{-\frac{kN}{2} \frac{x^2}{k n \omega_a^2 - i(z-a)}},$$

$$E^b(x, z) = \frac{B \exp(ikNz)}{\sqrt{k n \omega_b^2 + i(z-b)}} e^{-\frac{kN}{2} \frac{x^2}{k n \omega_b^2 + i(z-b)}}, \quad (2)$$

где амплитуды A и B , радиусы пучков в локусах (шейках) ω_a и ω_b , положение локусов a и b определяются из условий согласования пучков (граничных условий) на зеркалах.