

6. КОМПЛЕКСНЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

Уран относится к числу элементов, весьма предрасположенных к комплексообразованию. Известно большое число комплексных соединений как четырех-, так и шестивалентного урана. Большинство этих соединений относится к типу двойных солей, кристаллогидратов и внутрикислотных солей. Следует отметить, что для урана мало характерны комплексы с азотсодержащими, а также серусодержащими аддендами, хотя в литературе есть указания о существовании таких комплексных соединений; хорошо изучены соединения уранил-иона с различными аминами и мочевиной. Уран как в четырех-, так и в шестивалентном состоянии проявляет очень большую склонность к комплексообразованию с циклическими кислородсодержащими аддендами (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.).

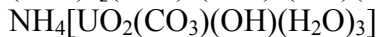
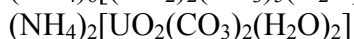
Ион урана (IV) относится к числу комплексообразователей, характеризующихся большой величиной радиуса ($r=1,05\text{\AA}$); в этом отношении он близок к Th и Zr. В большинстве случаев уран (IV) проявляет координационное число, равное восьми. В сернокислом растворе могут присутствовать комплексы USO_4^{2+} , $\text{U}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, $\text{U}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ и др. Для комплекса USO_4^{2+} рассчитана константа образования, равная $3,3 \cdot 10^2$ (при ионной силе $\mu = 2$ и температуре 25°). Уран (IV) образует комплексы с хлорид-ионом типа UCl^{3+} , UCl_2^{2+} , а также UCl_6^{2-} . В бромидном растворе существует только комплекс UBr^{3+} . Существуют роданидные комплексы урана (IV): USCN^{3+} и $\text{U}(\text{SCN})_2^{2+}$ и, возможно, $\text{U}(\text{SCN})_3^+$. Из фторидных комплексов известны UF_5^- , UOF_3^- , UF^{3+} и UF_2^{2+} .

С оксалат-ионом в нейтральной среде уран (IV) также образует комплексные соединения, например, $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$. При подкислении раствора, содержащего $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, выпадает труднорастворимый оксалат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. В растворах, содержащих избыток HCO_3^- , или CO_3^{2-} , уран (IV) существует в виде растворимого комплекса.

Ион урана (IV) образует комплексы с большим числом органических соединений. Описаны комплексные соединения урана (IV) с оксикислотами (винной, лимонной, гликолевой и др.), с пирокатехином состава $[\text{U}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_7]^{6-}$ и $[\text{U}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{OH}]^+$, с салициловой кислотой, с дикетонами и др. Важными комплексами в химии урана являются: купферонат урана (IV), который не растворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях (эфире, хлороформе и др.), а также комплексы с реагентами арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III. Константа нестойкости, комплекса урана (IV) с арсеназо I равна $6 \cdot 10^{-17}$.

Уран (VI) может образовывать как комплексные анионы, так и катионы. Интересные сведения в этом отношении были получены изучением электрофореза водных растворов уранила; из растворов солей уранила, содержащих HCl , KCl , NaCl , KBr , NaJ , KJ , NaClO_3 , NaClO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 и др. уран переносится к катоду; из растворов, содержащих избыток H_2SO_4 , HSeO_3 , H_3PO_4 , $\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$, оксалат-, тартрат- и цитрат-ионы, уран переносится к аноду. Эти данные свидетельствуют о том, что в зависимости от типа аниона и его концентрации уранил образует комплексы анионного или катионного характера. Уранил-ион дает с сульфат-, карбонат- и оксалат-анионами большое число комплексных соединений.

Существуют единые генетические ряды комплексных соединений, уранил-ион во всех случаях проявляет координационное число шесть. Эти ряды на примере аммонийных производных выглядят так:

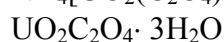
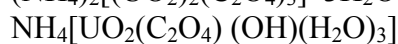
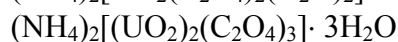
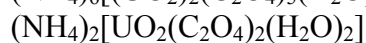
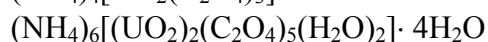


Наиболее устойчивым по отношению к гидролизу в водном растворе является анион трикарбонат-уранил $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

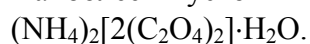
Табл. 26. Константы комплексообразования уранила с некоторыми анионами.

Анион	Реакция комплексообразования	Условия (ионная сила, температура, °C)	Константа образования	Константа нестойкости
F ⁻	$UO_2^{2+} + F^- \rightleftharpoons UO_2F^+$	μ=1; 20°	3,5·10 ⁴	—
	$UO_2^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons UO_2F_3^-$	μ=1; 20°	2,9·10 ¹⁰	—
	$UO_2^{2+} + 4F^- \rightleftharpoons UO_2F_4^{2-}$	μ=1; 20°	6,5·10 ¹¹	—
	$UO_2F_5^{2-}, UO_2F_6^{4-}$	Кристаллическое состояние	240	2,34·10 ⁻³
CH ₃ COO ⁻	$UO_2^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)^+$	—	2,3·10 ⁴	2,2·10 ⁻⁵
	$UO_2^{2+} + 2CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)_2$	—	2,2·10 ⁶	5,7·10 ⁻⁷
	$UO_2^{2+} + 3CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)^+$	—		
	$UO_2^{2+} + CH_2ClCOO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_2ClCOO)^+$	μ=1; 20°	27,5	—
CH ₂ ClCOO ⁻	$UO_2^{2+} + 2CH_2ClCOO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_2ClCOO)_2$	μ=1; 20°	195	—
	$UO_2^{2+} + 3CH_2ClCOO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_2ClCOO)_3^-$	μ=1; 20°	625	—
	$UO_2^{2+} + SCH^- \rightleftharpoons UO_2SCH^+$	μ=1; 20°	5,7	—
SCN ⁻	$UO_2^{2+} + 2SCH^- \rightleftharpoons UO_2(SCH)_2$	μ=1; 20°	5,5	—
	$UO_2^{2+} + 3SCH^- \rightleftharpoons UO_2(SCH)_3^-$	μ=1; 20°	15,5	—
	$UO_2^{2+} + H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2H_2PO_4^+ + H^+$	μ=1,06; 25°	15,5±1,6	—
H ₃ PO ₄	$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2(H_2PO_4)_2 + 2H^+$	μ=1,06; 25°	21,8	—
	$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+ + H^+$	1M HClO ₄ ; 25°	24±5	—
	$UO_2^{2+} + 3H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+ + 2H^+$	0,1M HClO ₄ + 0,9M NaClO ₄ ; 25°	470±50	—
		μ=1,06; 25°	10,2	—
	$UO_2^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons UO_2NO_3^+$	μ=26; 25°	0,2	—
NO ₃ ⁻	$[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$	7 – 12M HNO ₃	—	—
	$[UO_2(NO_3)_4]^{2-}, [UO_2(NO_3)_3]^-$	Кристаллическое состояние	—	—

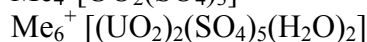
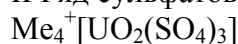
II Ряд оксалатов

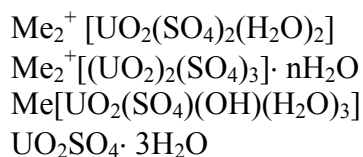


Наиболее устойчивым соединением этого ряда является диоксалат-диакво-уранил аммония



II Ряд сульфатов





Наиболее легко выделяемым в твёрдом виде и наиболее устойчивым в водном растворе является соединение дисульфатного типа, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

Большинство комплексов уранил-иона с неорганическими соединениями бесцветны и хорошо растворимы в воде; их существование должно учитываться как при отделении урана (экстракцией и др.), так и при его определении различными методами (спектрофотометрическими, потенциометрическими и др.).

Наибольшее значение в химии уранил-иона имеют его комплексные соединения с органическими реагентами. Уран во всех состояниях окисления образует большое число соединений с органическими соединениями. Ионы лимонной, винной, яблочной и молочной кислот образуют с уранилом устойчивые даже при высоких значениях pH (8-10) комплексные соединения. В литературе описаны лимоннокислые комплексы уранила с мольными соотношениями UO_2^{2+} : цитрат³⁻ = 1:1, 2:3 и 2:1; в системе уранил - тарtrat возможно существование трех комплексов с мольными соотношениями уранил : тарtrat, равными 1:1, 2:1 и 3:1. С гликолевой кислотой уранил-ион образует три комплекса с соотношениями UO_2^{2+} : гликолят-ион, равными 1:1, 1:2 и 1:3. В кислой среде (pH < 3) уранил-ион дает окрашенный комплекс с аскорбиновой кислотой с соотношением 1:1. Уранил-ион образует комплексы с 1,3-дикетонами (ацетилацетоном, бензоилацетоном, дибензоилметаном, пиколиноилацетоном и др.). Подробно изучен бензоилацетонат уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH-C-CH}_3)_2$. Соединения с дибензоилметаном и др. имеют состав подобный UO_2X_2 (где X - одновалентный анион 1,3-дикарбонильного соединения. Уранил-ион образует с дибензоилметаном в спиртовой среде комплекс состава 1:1.

Важными для аналитической химии являются комплексы уранила с диэтилдитиокарбаматами (и их производными) и ксантогенатами; эти соединения хорошо растворимы в органических растворителях. Выделены в твердом виде труднорастворимые в воде комплексы уранила с диэтилдитиокарбаматом натрия $\text{UO}_2(\text{S}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ и $\text{UO}_2(\text{S}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{NaS}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$. Спектрофо-тометрическим методом установлено, что в растворе присутствуют также комплексы типа $\text{UO}_2\text{X} \cdot \text{K}_2\text{UO}_2\text{X}_4$ (где X - радикал диэтилдитиокарбамата). С ксантогенатами уранил-ион образует также окрашенные комплексы, подобные диэтилдитиокарбаматным комплексам.

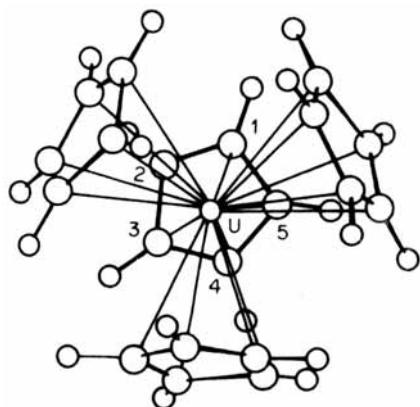


Рис. 32. Строение молекулы $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$.

Окрашенные комплексы образуются при взаимодействии уранил-иона с салициловой (состав 1:2), и сульфосалициловой кислотами; с м-оксибензойной кислотой, салициламидом, с мореллином (1UO_2^{2+} :1 мореллин), ализарином красным S (устойчивый комплекс при pH 8,2; состава 1:1); с морином, с ауинтрикарбоновой кислотой (комплекс состава 1:1).

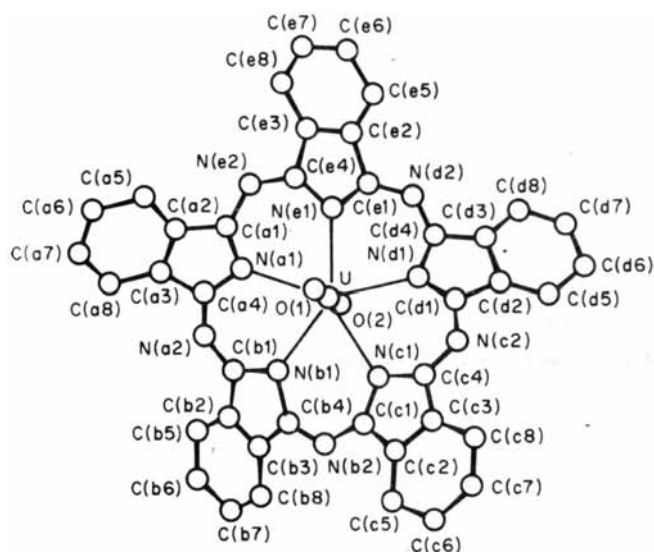


Рис. 33. Проекция молекулы $\text{UO}_2(\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_{10})$ на плоскость, параллельную плоскости макроциклов.

Важным соединением для химического анализа является трудно растворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях оксихинолианат уранила $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, который обладает свойствами кислоты. Уранил-ион образует комплексные соединения подобного же состава с производным оксихинолина, а также с купферомом состава $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3]$. Описаны внутрикомплексные соединения уранил-иона с шиф-фовыми основаниями и с некоторыми производными 2-нафтола, а также с производными азометина и формазила, с о-крезотиновой

кислотой и целым рядом других органических соединений. Ценными аналитическими свойствами обладают комплексы урана (VI) с реагентами арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II) и ее двунатриевая соль (комплексон III) образует с уранил-ионом ряд комплексов, правда, значительно менее прочных, чем с большинством других

элементов, что позволяет использовать в аналитической химии урана комплексон II и III как маскирующие агенты при отделении и определении уранил-иона. Описаны следующие комплексы уранила с этилендиаминтетрауксусной кислотой, образующиеся при pH 4-6: $(\text{UO}_2)_2\gamma$ и $[\text{UO}_2\gamma]^{2-}$ (где γ -анионный остаток комплексона II). В более кислых растворах при pH 2,5-4 существуют комплексы состава $[\text{UO}_2(\text{H}_2\gamma)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{H}_3\gamma)_4]^{2-}$.

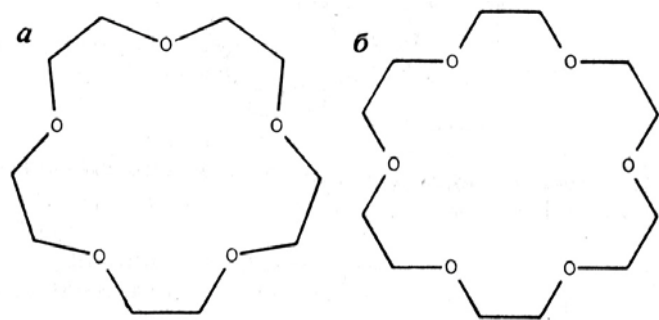


Рис. 34. Структуры 15-краун-5- (а) и 18-краун-6- соединений (б).

Примером пи-комплексов урана является тетраakis(циклопентадиенил)уран (IV). $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ – очень реакционноспособное соединение. Со стехиометрическими количествами галогенов образуются трис(циклопентадиенил)уран(IV)галогениды $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}$.

Растворы $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ в бензоле можно восстановить до металлического урана при кипячении с металлическим калием. Примером комплексов урана с макроциклами является цикlopентаkis(2-иминизоиндолinato)уранил, $\text{UO}_2(\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_{10})$, окрашенный в тёмно-синий цвет и кристаллизующийся в моноклинной сингонии.

U(III), U(IV) и U(VI) образуют комплексы с краунэфирами. Примером является $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot (18\text{-краун-6})$ ярко-жёлтого цвета. Комплекс урана с тетрагидрофураном $\text{UCl}_3(\text{ТГФ})_3\text{X}$ красного цвета при добавлении 15-краун-5 или 18-краун-6 образует соединения $\text{UCl}_3(15\text{-краун-5})$ и $\text{UCl}_3(18\text{-краун-6})$ в виде осадков красного цвета.