

K-SC

KAmFy

Asprey L. B.

1954

yACS,

76, NY, 2019

Новое соединение
рениево-алюминиево-зеленое
получено: Am Fy и KAmFy.

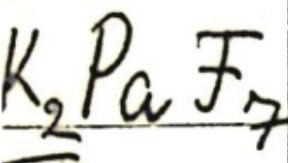


$K_3PuO_2F_5^-$ BP-2436-I^X 1954

$K_3AmO_2F_5^-$ Zschriessen W.H.

$K_3UO_2F_5^-$ Acta crystal., 1954,
(γ_e) $\frac{1}{2}, v12, 495-99.$

L 1965



16 Б323. Кристаллическая структура гептафторпротактината калия. Brown D., Smith A. J. The crystal structure of potassium heptafluoroprotactinate (V). «Chem. Commun», 1965, № 21, 554—555 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (методы порошка, качания и Вейссенберга, λ Mo-K α) кристаллов K_2RaF_7 . Параметры монокл. решетки: a 13,94, b 6,76, c 8,24, β 125,5°, $Z=4$, ф. гр. $C2/c$. Структура решена по трехмерным синтезам Паттерсона и уточнена методом разностных синтезов электронной плотности; с учетом анизотропных т-рных поправок $R=0,102$. Установлено, что атомы Ra имеют КЧ 9. Соответствующий полиэдр может быть представлен в виде сочетания тригон. призмы с 3 дополнительными атомами F. Эти полиэдры с помощью 2 мостиковых атомов F соединяются в бесконечные цепи, параллельные [001]. Межатомные расстояния Ra—F 2,13—2,46 Å, K—F 2,66—3,87. С. Рыкова

Х. 1966.

16

1966

 K_2PaF_7 K_3PaF_8

complexes of quinquevalent protactinium. D. Brown
J. F. Easey (At. Energy Res. Estab., Harwell, Engl.). *J.
Chem. Soc., A, Inorg., Phys., Theoret.* 1966(3), 254-8(Eng).
The prepn., from aq. HF, of anhyd. M_2PaF_7 ($M = K, NH_4,$
 Rb , and Cs) and of M_3PaF_8 ($M = Li, Na$) is described. Octa-
fluoro complexes contg. larger cations ($M^+ = K$ and Cs) were
prepd. by heating together the appropriate alkali-metal fluoride
and the heptafluoro complex in an inert atm. The prepn. of
hexafluoro complexes from aq. HF is discussed, and some chem.
properties, x-ray diffraction data, and ir spectra are reported for
the 3 classes of compds.

RCGF

C.A. 1966. 64.9
12178e

+5



1966

K₂PaF₅

22 В81. Химия протактиния. VII. Фторидные комплексы. B u k h s h M. N., Fleg en heim eг J., Hall F. M., M add ock A. G., M iranda C., F ette i - га d e. The chemistry of protactinium. VII. The fluогo complexes. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, 28, № 2, 421—431 (англ.)

Куск. Синтезированы комплексы K₂PaF₇ (I), Na₃PaF₈ (II) и KPaF₆ (III). I получен 2 способами: осаждением 3 M р-ром KF (IV) из 0,5 M HF и осаждением IV с послед. перекристаллизацией из смеси 3 M HNO₃ с 0,2 M HF. II получают р-рением Pa₂O₅ в 0,35 M HF и осаждением с помощью тв. NaP. Затем смесь упаривают до появления кристаллов II, к-рые промывают 0,35 M HF и ац. Р-римость II в 0,35 M HF составляет $8,7 \pm 0,5$ г/л. Для получения III Pa₂O₅ р-ряют в конц. HF и затем добавляют насыщ. р-р KF. При выпаривании выпадают похожие



X. 1966. 22

на воск кристаллы, к-рые обрабатывают 40%-ной HF и после дальнейшего выпаривания промывают ац. и сушат при 50°. ИК-спектр и дебаеграмма II свидетельствуют о наличии в нем примеси I. Синтез Cs PaF₆ этим способом невозможен из-за его большей р-римости. Кондуктометрич. Тт найдено, что I в р-ре с высокой конц-ней ионов F⁻ образует комплекс [PaF₈]²⁻ (IV). Методом ионного обмена на смоле амберлит IRA-400 также показано, что в интервале конц-ий ионов F⁻ 0,1—1,42 г-ион/л в р-ре присутствует преимущественно IV. Методом потенциометрич. Тт при 25° определены ступенчатые константы устойчивости IV (в ед. lg K): 5,4±0,5; 5±0,5; 4,9±0,4; 4,8±0,3; 4,5±0,2; 4,4±0,2; 3,7±0,2; 1,7±0,5. Сняты и обсуждены ИК-спектры и спектры ЯМР для I, II и III. Сообщение VI см. РЖХим, 1964, ЗБ702. Д. Дробот

KCl-PuCl₄; RbCl-PuCl₄; CsCl-PuCl₄

1973

K₂PuCl₆
(Tm)

система

8 Б750. Исследование фазовых равновесий в системах MeCl—PuCl₄, где Me=K, Rb, Cs. Воробей М. П., Скиба О. В., Бевз А. С., Десятник В. Н. «Тр. Уральск. политехн. ин-та», 1973, сб. 220, 3—10

Методами ДТА, рентгено-структурного и спектрофотометрич. анализов изучены фазовые равновесия в бинарных системах тетрахлорида плутония с хлоридами щел. металлов в области составов от нуля до 30,00 мол. % PuCl₄. В изученной области определены эвтектич. точки, их состав и т. пл. Установлено существование ряда конгруэнтно плавящихся хим. соединений состава M₂PuCl₆, где M=K, Rb, Cs.

Резюме

(+) - система

(+2) (Tm)

2. 1974 N 8

K_2PuCl_6

1973

№ 24 Б1019. Исследование фазовых равновесий в системах $MeCl-PuCl_4$. Воробей М. П., Скиба О. В., Бевз А. С. «Ж. неорган. химии», 1973, 18, № 9, 2506—2511

(Ти)

Дифференциально-термическим, рентгеноструктурным и спектрометрич. методами изучены фазовые равновесия в системах $MeCl-PuCl_4$ в области составов 0—30 мол.% по тетрахлориду плутония, определены эвтектич. точки, их составы и т-ры плавления. Установлено существование ряда конгруэнтно плавящихся хим. соединений Me_xPuCl_x (где $Me = K, Rb, Cs$)

x. 1973 N 24

(F2)

81

Rb_2PuCl_6
 Cs_2PuCl_6

K-актиноиды (соеди.)

1974

№ 11 Б540. Изучение карбонатных соединений пятивалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. IV. Рентгенографическое исследование дикарбонов нептуния (V), плутония (V) и америция (V) с калием. Волков Ю. Ф., Капшуков И. И., Висячева Г. И., Яковлев Г. Н. «Радиохимия», 1974, 16, № 6, 868—873

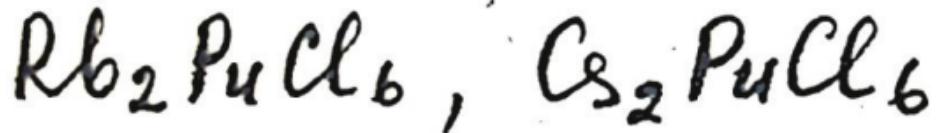
(Tr)
Исследованы соединения состава $K_3XO_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$, где $X = \text{Np}$ (I), Pu (II) и Am (III), $n \leq 2$. На основе хим., термогравиметрич. и рентгенографич. (метод порошка, λCu) анализов показано, что в зависимости от конц-ии K_2CO_3 в р-ре образуются два изоструктурных ряда (A и B) соединений I—III. Модификации A и B отнесены к ромбич. сингонии. Параметры решетки для модификации A : I (в скобках — III) $a = 5,32$ (5,32), $b = 9,25$ (9,21), $c = 8,91$ (8,76 Å). Кристаллы формы A псевдогексагональны. Для формы B параметры решетки I

х. 1975. N 11

(в скобках — II и III): a 5,31 (5,29 и 5,29), b 9,12 (9,09 и 9,11), c 8,95 (8,90 и 8,83 Å). Параметры решеток для A и B близки, различие заключается в понижении симметрии B относительно A и отсутствии псевдогексагональности в B . Показано, что в дикарбонатах H_2O имеет цеолитный характер. Для обоих модификаций I изучена термич. устойчивость в интервале т-р от 20 до 500°. Для формы A установлено, что с 200° параметры решетки a и b монотонно уменьшаются, c возрастает, при сохранении постоянного объема ячейки. В интервале 450—500° происходит разрушение основной структуры с образованием $\text{K}_2\text{Np}_2\text{O}_7$, K_2NpO_4 и KNpO_3 . Изменение параметров решетки I (форма A) связано с дегидратацией (при нагревании до 450°) и гидратацией (во влажной среде). Для формы B не обнаружено изменения параметров решетки при нагревании и увлажнении. При 450° для I зафиксирован фазовый переход $B \rightarrow A$. Сообщ. III см. РЖХИМ, 1975, 11Б...).

В. С. Сергиенко

1973



(Tm)

7626u Phase equilibria in metal chloride-plutonium tetrachloride systems, where the metal is potassium, rubidium, or cesium. Vorobei, M. P.; Skiba, O. V.; Bevz, A. S. (USSR). Zh. Neorg. Khim., 1973, 18(9), 2506-11 (Russ.). Partial phase diagrams are given for the binary systems $\text{KCl}-\text{PuCl}_4$, $\text{RbCl}-\text{PuCl}_4$, and $\text{CsCl}-\text{PuCl}_4$ at ≤ 30 mole % PuCl_4 . The systems form congruently melting K_2PuCl_6 , Rb_2PuCl_6 , Cs_2PuCl_6 , each of which forms with the corresponding alkali metal chloride a eutectic at 588° , 556° , and 510° , resp. The diagrams show polymorphous transitions of alkali metal chlorides.

C. A. 1974. 80. N2

④ 8

K₃NpO₂F₅

1982

4 Б494. Кристаллическая структура $K_3NpO_2F_5$. Лычев А. А., Маширов Л. Г., Шепелев Ю. Ф., Смолин Ю. И. «2 Всес. конф. по химии нептуния и плутония, Ленинград, 23—25 нояб., 1982. Тез. докл.» Л., 1982, 44

Определена крист. структура $K_3NpO_2F_5$ (I; λMo , 2020 отражений, анизотропный МНК до $R = 0,0457$) и проведено сравнение результатов расшифровки с известными данными о строении $K_3UO_2F_5$ (II). I и II изоструктурны. Параметры решетки для I: $a = 0,9129$, $c = 1,807$ нм, ρ (выч.) 4,28, $Z = 8$, ф. гр. $I4_1/a$. Основу структуры I составляют изолированные, слегка, искаженные пентагональные бипирамиды $[NpO_2F_5]^{3-}$. Расстояние Np—O в почти линейном диоксокатионе NpO_2^{2+} ($ONpO = 178,7^\circ$) одинаково для обоих атомов O (0,1802 нм), что больше на $\sim 0,004$ нм, чем в UO_2^{2+} в II. Расстояния Np—F₍₃₎ и U—F₍₃₎ (для II) равны соотв. 0,2259 и 0,226 нм, Np—F₍₁₎ и Np—F₍₂₎

*кристал.
структур*

X. 1983, L9, NY.

больше аналогичных расстояний в II соотв. на 0,006 и 0,003 нм. Проведено рассмотрение координац. многогранников вокруг атомов К и влияние изменений межатомных расстояний в них, по сравнению со структурой II, на уменьшение параметров решетки I. И. Л. Ф.



1984

Кз № 02 F5

17 Б2050. Кристаллическая структура $K_3NpO_2F_5$.
Лычев А. А., Маширов Л. Г., Смолин Ю. И.,
Шепелев Ю. Ф. «Радиохимия», 1984, 26, № 2,
255—259

На основе дифрактометрии 0/20-методом сферич. монокристалла диам. 0,24 мм определена крист. структура $K_3NpO_2F_5$ (2020 отражений, анизотропный МНК до $R = 0,0457$). Соединение изоструктурно $K_3UO_2F_5$, $a = 0,9129$, $c = 1,8076$ нм, $Z = 8$, ф. гр. $I4_1/a$. Основу крист. решетки составляют изолированные пентагональные бипирамиды $[NpO_2F_5]^{3-}$, угол ONpO $178,7^\circ$, расстояния Np—O одинаковы и составляют 0,1802 нм, Np—F — 0,2293, $2 \times 0,2250$ и $2 \times 0,2259$ нм. За исключением $2 \times 0,2259$ нм, все межатомные расстояния в комплексном ионе больше, чем в ионе $[UO_2F_5]^{3-}$. Отмечено, что из анализа изменений параметров элементарной ячейки следовало ожидать сокращения межатомных расстояний. Общее сокращение параметров ячейки происходит за счет уменьшения расстояний K—F и K—O на 0,002—0,006 нм.

Из резюме

структура

Х. 1984, 19, N 17

K₂PuCl₅(x) [Om. 19267] 1984
K₂PuCl₆(x) ?

Крупн.
структ.

Morss L.R., Fujino T.,
Inorg. Chim. Acta,
198,(1984), 94(1), Spec.
111.

$K_3NpO_2F_5$

1984

$K_3PuO_2F_5$

101: 46623n Polymorphism of tripotassium actinyl pentafluoride.
Vodovatov, V. A.; Gorshkov, N. G.; Lychev, A. A.; Mashirov, L. G.;

Lelkina, E. V. (USSR). *Radiokhimiya* 1984, 26(2), 261-4 (Russ).
The existence of 2 cryst. modifications of $K_3NpO_2F_5$ was established
by vibrational spectroscopy and x-ray anal. $K_3UO_2F_5$ is isostructural
with form I of $K_3NpO_2F_5$. The UO_2 complex, independently of the
method of synthesis, was always obtained in form I but PuO_2 and
 AmO_2 complexes were obtained in form II. An irreversible phase
transition of form II to form I was studied for NpO_2 and PuO_2
compds. at $\sim 180^\circ$, with small exothermal heat effects. Frequencies
of stretching vibrations and interplanar distances for form I (U, Np,
Pu) and form II (Np, Pu, Am) are given.

(Tz2)

c. A. 1984, 101, n6

K₃NpO₂F₅

1984

17 Б3115. Полиморфизм трикалийактинилпентафторидов. Водоватов В. А., Горшков Н. Г., Лычев А. А., Маширов Л. Г., Лейкина Э. В. «Радиохимия», 1984, 26, № 2, 261—264

Методами колебат. спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено существование двух кристаллич. модификаций для $K_3NpO_2F_5$. Установлена изоструктурность одной из модификаций с соединением урана (форма I). Уранильный комплекс, независимо от способа синтеза, всегда получается в форме I, а комплексы плутонила и америцила в форме II. Обнаружены необратимые фазовые переходы II в I для соединений нептунила и плутонила в районе $180^{\circ}C$, к-рые протекают с небольшим экзотермич. тепловым эффектом. Приведены частота вал. кол., силовые постоянные связей актиноид — кислород, а также межплоскостные расстояния для соединений I (U, Np, Pu) и II (Np, Pu, Am).

Резюме

Х. 1984, 19, N 17

K₂AmCl₆

1987

17 Б2022. Тройные хлориды америция, A_2AmCl_5 ($A=K, NH_4, Rb$) и упрощенная методика синтеза трихлорида америция, $AmCl_3$. Ternary chlorides of americium, A_2AmCl_5 ($A=K, NH_4, Rb$), and a facile synthesis of americium trichloride. $AmCl_3$. Schleid T., Morss L. R., Meyer G. «J. Less-Common Metals», 1987, 127, 183—187 (англ.)

Взаимодействием $AmCl_3$ (I) и ACl ($A=K, NH_4, Rb$) в 6 М р-ре HCl с послед. нагреванием осадка в атмосфере HCl при т-ре 300°С синтезированы соединения A_2AmCl_5 . Их рентгенографич. исследование (метод порошка) показало, что они, так же как и ряд др. тройных хлоридов A_2MCl_5 ($M=U, Pu, Ce, Pr, Nd, Sm$) кристаллизуются в СТ K_2PrCl_5 . Параметры ромбич. решеток ($Z=4$, ф. гр. $Pnma$): $\underline{K_2AmCl_5}$ (II) $a=1268,32, b=870,38, c=795,25$ пм; $(NH_4)_2AmCl_5$ (III) $a=1304,82, b=879,39, c=816,30$; $\underline{Rb_2AmCl_5}$ $a=1308,54, b=$

(42)

X. 1987, 19, N 17

887,07, с 816,29. Атомы Am находятся в 7-кратной координации. Многогранники вокруг Am соединяются ребрами в цепи, параллельные оси *b*. Между собой цепи связаны катионами A. Подсчет составляющей Маделунга в общей энергии решетки, проведенный для II, дал хорошее соответствие с суммой значений для простых хлоридов. При нагревании в вакууме III при т-ре 300°С легко разлагается с образованием I, что позволяет рассматривать III как потенциальный источник I, синтез к-рого по др. методике является весьма сложным.

С. В. Соболева

K₃NpO₂F₅

1987

16 Б2051. Кристаллическая структура новой модификации K₃NpO₂F₅. Водоватов В. А., Лычев А. А., Маширов Л. Г., Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф. «Радиохимия», 1987, 29, № 2, 146—150

Проведен РСТА (λ Mo, 963 отражения, R 0,034) новой модификации K₃NpO₂F₅. Кристаллы тетрагон. ф. гр. I4₁/amd, a 0,08985, c 1,7986 нм, Z 8, ρ (выч.) 4,43. Обнаружено систематич. двойникование кристаллитов под углом 90°. Структура островная, общий мотив расположения тяжелых атомов сохраняется, но комплексные ионы [NpO₂F₅]³⁻ повернуты на 12° вокруг осей, параллельных оси c и проходящих через атом Np так, что почти линейные (178,0°) O—Np—O располагаются параллельно оси a .

Из резюме

*Кристал-
структур*

X.1987, 19, N 16

$K_2 Pu Cl_6$ 1988

Morss L.R., Fujino T.

elektron
и кристалл.
свойства

J. Solid State Chem.,
1988, 72, N 2, 338-352.

(cser. $Rb_2 Pu Cl_6$; I)