

На правах рукописи

АРОВА МАРИЯ ИГОРЕВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УРАНАТОВ РЯДА
ЭЛЕМЕНТОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +1, +2, +3**

02.00.01 – неорганическая химия
химические науки

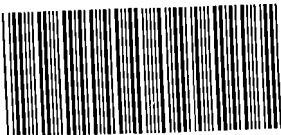
АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

12 СЕН 2013

Нижний Новгород

2013



005532805

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: Черноруков Николай Георгиевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Зеленцов Сергей Васильевич
доктор химических наук, профессор
(ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород)

Воротынцева Илья Владимирович
доктор технических наук, профессор
(ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева», г. Нижний Новгород)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», г. Саранск

Защита состоится « 03 » сентября 2013 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 212.166.08 по химическим наукам при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан « 30 » августа 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Среди множества различных природных соединений урана (VI) наименее изученными являются уранаты. Данное явление, вероятно, обусловлено тем, что они из-за высокой химической активности легко реагируют с другими соединениями в окружающей среде с получением вторичных, более устойчивых фаз. При этом, уранаты могут образовываться при взаимодействии гидратированных оксидов урана (VI) с катионными формами различных элементов, принимая таким образом участие в парагенезисе природных соединений урана. В связи с вышеизложенным, разработка методов синтеза, исследование строения, изучение физико-химических свойств уранатов различных элементов представляет собой важную практическую задачу.

Изучение структурных особенностей и выявление закономерностей в рядах уранатов имеет также фундаментальный интерес. На их примере могут быть установлены кристаллохимические границы существования морфотропных рядов, изучена взаимосвязь между элементным составом соединений, особенностями строения и свойствами.

Число научных публикаций, относящихся к уранатам, весьма ограничено и связано с изучением лишь некоторых представителей рядов щелочных и щелочноземельных элементов. Информация о соединениях d-переходных и редкоземельных элементов в литературе практически отсутствует. Поскольку редкоземельные элементы могут являться продуктами деления урана и образовываться в ядерно-топливном цикле, исследование их химической и структурной совместимости необходимо при реализации различных разделительных схем в процессах переработки урансодержащих радиоактивных отходов. Вместе с тем, редкие земли являются химическими аналогами актиния и ряда актиноидов со степенью окисления +3, входящих в состав ядерного топлива, и вследствие этого их уранаты могут служить моделями для изучения последних. Следует отметить, что урановое сырье проходит в процессе переработки через большое количество технологических

схем, при этом может контактировать с элементами конструкций и оборудования, в частности с d-переходными элементами. В связи с вероятностью совместного существования этих элементов с ураном, требуется изучение возможности образования соединений, их состава и строения.

В соответствии с вышеизложенным, разработка методов синтеза и получение уранатов ряда элементов в степени окисления +1, +2, +3, выявление взаимосвязи между элементным составом соединений, особенностями их строения и свойствами, исследование роли воды и природы сопутствующих структурообразующих элементов, их размера, заряда, электронной конфигурации в формировании кристаллической структуры изучаемых соединений представляется весьма важным и актуальным.

Цели и задачи работы

Цель диссертационного исследования заключалась в синтезе и комплексном изучении уранатов различных элементов, установлении факторов, определяющих их состав, строение и свойства. В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- 1) разработка воспроизводимых методик синтеза и получение уранатов некоторых щелочных, щелочноземельных и переходных элементов с высокой степенью кристалличности и стабильной стехиометрией;
- 2) изучение состава и строения синтезированных соединений современными химическими, физическими и физико-химическими методами исследования и анализа, такими как рентгенография, ИК-спектроскопия, термография, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, фотометрия и другие;
- 3) исследование состояния и роли H_2O в формировании структуры уранатов методами ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа и высокотемпературной рентгенографии;
- 4) получение термографических характеристик, установление термической стабильности и температурных интервалов существования уранатов;

5) установление основных закономерностей структурообразования уранатов в зависимости от размера, вида структурообразующих атомов и их электронного строения.

Научная новизна работы

Разработаны методики синтеза и получены 22 соединения уранатов ряда элементов в степени окисления +1, +2, +3. Соединения состава $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Co, Cu, Zn, Cd), $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) синтезированы впервые. Все изучаемые уранаты получены в виде индивидуальных кристаллических соединений с воспроизводимым составом, строением и свойствами.

Определены рентгенографические, ИК-спектроскопические и термографические характеристики всех полученных соединений. На основе результатов этих исследований сделано заключение о строении изучаемых уранатов. Проведено исследование процессов их дегидратации, а также термической устойчивости в широком интервале температур.

На основании полученных данных о составе и строении синтезированных соединений изучены общие тенденции и индивидуальные особенности уранатов, установлены закономерности в их структурообразовании. Показано, что главным фактором, определяющим возможность получения соединений аналогичного состава и строения, являются размерные параметры структурообразующих элементов.

Теоретическая и практическая значимость

Уранаты в силу высокой химической активности сыграли важную роль в геохимических процессах формирования и последующей конверсии урана в различные минеральные образования вторичного происхождения. Сведения о соединениях урана и элементов со степенью окисления +1, +2, +3 в виде уранатов важны для понимания химизма подобных процессов, которые протекают и в настоящее время в природной среде, а также в связи с использованием значительного количества уранового сырья в современных ядерных технологиях. Разработанные воспроизводимые методики синтеза

позволяют получать кристаллические фазы с возможностью их использования в дальнейших исследованиях. Полученные результаты рентгенографического, химического, ИК-спектроскопического, термографического методов изучения и анализа могут быть включены в соответствующие справочники и использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методики синтеза уранатов элементов в степени окисления +1, +2, +3.
2. Установление состава и строения полученных уранатов с использованием методов рентгенографии, ИК-спектроскопии, термографии и других.
3. Результаты исследования процессов дегидратации и термической устойчивости уранатов.
4. Установление основных закономерностей структурообразования уранатов и главных факторов, определяющих их состав, строение и свойства.

Объектами исследования в диссертационной работе являются уранаты некоторых щелочных, щелочноземельных, d- и f-переходных элементов.

Методология и методы исследования

Для синтеза соединений в работе был применен метод осаждения из раствора в гидротермальных условиях, а также использованы химические, физические и физико-химические методы анализа и исследования, в том числе рентгенофлуоресцентная спектроскопия, фотометрия, рентгенография, ИК-спектроскопия, термография и другие.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов исследований была подтверждена апробацией работы, а также использованием комплекса современных приборов и физико-химических методов анализа неорганических соединений с высокой точностью.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены на конференциях различного уровня, в том числе на VII Всероссийской конференции по радиохимии "Радиохимия-2012" (г.Дмитровград), VI Всероссийской конференции молодых ученых "Менделеев-2012" (г.Санкт-Петербург), XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012» (г.Москва).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013 гг.)» по направлениям «Радиохимия. Химия высоких энергий» (ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского») и «Поисковые НИР молодых ученых и преподавателей в области «Физическая химия. Электрохимия. Радиохимия. Химия высоких энергий» в научно-образовательном центре «Поведение актинидов в окружающей среде» (ГЕОХИ РАН). По результатам работы диссертанту была присуждена стипендия Ученого совета ННГУ (2011 г.) и стипендия им. Г.А. Разуваева (2012 г.).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано три статьи в отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, в том числе две в Журнале неорганической химии и одна в Журнале общей химии, а также три тезиса докладов на конференциях различного уровня. Одна статья принята к печати: Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов $M^{III}U_2O_{7.5}$ ($M^{III} - Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, **М.И. Арова**, К.А. Чаплиёва // Журнал общей химии. – 2013. (пер.№ 3–035)

Личный вклад автора

Диссертант непосредственно участвовал в исследовании соединений на всех его этапах, начиная с постановки задач и выполнения всего объема экспериментов и заканчивая обсуждением и оформлением результатов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа включает введение, литературный обзор, главу с изложением перечня используемых реактивов, приборов и оборудования, методов анализа и исследования, обсуждение экспериментальных данных, заключение, выводы и библиографию. Диссертация содержит 115 страниц машинописного текста, включает 21 рисунок, 19 таблиц. Список цитированной литературы содержит 135 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Литературный обзор. Уранаты

В данной главе диссертации представлен литературный обзор и анализ имеющейся научной информации об уранатах элементов в степени окисления +1, +2, +3. Отдельные разделы посвящены общей характеристике и классификации уранатов, а также рассмотрению публикаций о синтезе, строении и исследовании уранатов щелочных, щелочноземельных, d- и f-переходных элементов.

Анализ литературных данных показал, что отсутствует систематичность в изучении известных соединений уранатов различных элементов, практически нет информации об образовании и исследовании их кристаллогидратов. Сведения о гидратированных уранатах особенно важны при изучении взаимодействия урана и сопутствующих ему различных элементов в природных условиях, а также в ядерно-топливном цикле вследствие распространения ядерных технологий, в которых используются процессы в водных растворах.

В связи с результатами обзора литературы были сформулированы задачи дальнейшего диссертационного исследования.

Глава II. Экспериментальное исследование уранатов. Реактивы, приборы, методы анализа и исследования

В данной главе приведены объекты исследования, используемые реактивы и оборудование. Объектами исследования диссертационной работы являются соединения ряда уранатов состава $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Cd), $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (табл.1).

Таблица 1. Исследуемые уранаты*

$\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaU}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{YU}_2\text{O}_{7,5}$
$\text{Na}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CeU}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{TbU}_2\text{O}_{7,5}$
	$\text{CoU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{PrU}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{DyU}_2\text{O}_{7,5}$
	$\text{NiU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NdU}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{HoU}_2\text{O}_{7,5}$
	$\text{CuU}_3\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{SmU}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ErU}_2\text{O}_{7,5}$
	$\text{ZnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{TmU}_2\text{O}_{7,5}$
	$\text{CdU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{YbU}_2\text{O}_{7,5}$
			$\text{LuU}_2\text{O}_{7,5}$

*- соединения, полученные впервые, выделены жирным шрифтом

Химический анализ полученных образцов проводили фотометрически на спектрофотометре UV – 1650 фирмы Shimadzu. Элементный состав определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900 HL фирмы Shimadzu с высокоточным детектором без жидкого азота. Гравиметрический анализ проводили прокаливанием в муфельной печи SNOL 6.3/1300 с рабочим диапазоном температур 50-1300°C и последующим взвешиванием на аналитических весах AUX 220 фирмы Shimadzu с точностью ± 0.0001 г. При получении уранатов концентрацию ионов водорода в растворе контролировали с помощью лабораторного pH-метра pH410 Аквилон и стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7. Фазовую индивидуальность

образцов устанавливали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (излучение $\text{CuK}\alpha$) со сцинтилляционным счетчиком. Погрешность определения дифракционных углов $\Delta\theta^\circ$ составляла $\pm 1.5^\circ$. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили на том же дифрактометре с шагом сканирования 0.02° в интервале температур $20-800^\circ\text{C}$ с использованием термостатируемой нагревательной приставки HA-1001 (Shimadzu). Таким образом проводили рентгенографическое изучение кристаллогидратов и безводных фаз. Функциональный состав соединений определяли, записывая ИК-спектры соединений с помощью спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел $4000-400\text{ см}^{-1}$. Исследуемые образцы готовили в виде тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле, выполнявшем также роль внутреннего стандарта. Точность определения положения максимумов поглощения составляла $\pm (5\div 7)\text{ см}^{-1}$. Термические исследования проводили на термоанализаторе (ТГА ДТА ДСК) Labsys DSC-1600 фирмы Setaram при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере аргона с использованием платиновых тиглей. Точность определения температур процессов составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Глава III. Результаты и обсуждение. Синтез, строение и свойства уранатов ряда элементов в степени окисления +1, +2, +3

III.1. Синтез уранатов щелочных, щелочноземельных и переходных элементов

Имеющаяся в научной литературе информация о каких-либо уранатах щелочных, щелочноземельных, а также других катионных форм элементов, не дает целостного представления об их составе, строении, свойствах и систематике. Противоречивый характер известных данных об уранатах наглядно представлен в разделах литературного обзора.

Исходя из проведенного анализа литературы, для получения исследуемых фаз нами как оптимальный был выбран метод синтеза в гидротермальных

условиях. К его преимуществам можно отнести одностадийность, относительную быстротечность протекания реакции и меньшую трудоемкость.

В качестве исходных реагентов использовали гидратированный оксид урана (VI) в форме скупита $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$, а также нитрат соответствующего элемента.

В результате серии экспериментов были определены оптимальные условия протекания реакций, представленные в табл. 2. В итоге, была разработана следующая методика синтеза. В тefлоновую ампулу помещали смесь реагентов, состоящую из навески скупита массой 100 мг и раствора нитрата соответствующего элемента объемом 25 мл в количестве пятикратного мольного избытка, создавая кислотность среды 6-7 единиц pH. Синтез проводили в стальном автоклаве при 200°C в течение 5-10 часов. Образовавшийся кристаллический осадок отделяли фильтрованием, промывали охлажденной дистиллированной водой и сушили на воздухе при 20°C.

Таблица 2. Оптимальные условия протекания реакций

Температура	Время	Кислотность среды	Исходные соотношения реагентов
200°C	5-10 ч	pH 6÷7	мольное соотношение U:M=1:5

В соответствии с вышеизложенным, была разработана методика синтеза в гидротермальных условиях уранатов щелочных, щелочноземельных и переходных элементов. Получены 22 соединения уранатов, из них 18 – впервые.

III.2. Исследование состава, строения и свойств уранатов d-переходных элементов $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)

Как известно из кристаллохимии, есть два основных фактора, определяющих строение и свойства соединений различных элементов: их электронное строение и размерные параметры. В диссертационном

исследовании мы поставили целью установить, который из факторов является главным для полученных уранатов, путем изучения их характеристик и установления закономерностей структурообразования.

В данном разделе диссертации представлены и рассмотрены результаты изучения состава, строения и свойств уранатов 3d-элементов, включая Mn, Co, Ni, Cu, Zn, а также 4d-элемента Cd, в степени окисления +2. В ходе исследования с целью выявления возможных закономерностей и аналогий был определен их состав, рентгенографические и ИК-спектроскопические характеристики, а также изучен процесс их дегидратации и термораспада.

Согласно результатам определения состава было установлено, что все полученные соединения d-переходных элементов являются триуранатами и формульными аналогами.

В связи с тем, что соединения с одинаковым составом могут иметь разное строение, на следующем этапе исследования был проведен рентгенофазовый анализ. Подтверждением фазовой индивидуальности и кристаллографического подобия исследуемых триуранатов являются приведенные в табл.3 рентгенометрические данные. Наличие в каждом из приведенных наборов межплоскостных расстояний серии отражений от плоскостей с индексами типа 001 свидетельствует о типично слоистом характере структуры соединений.

Однако известно, что, несмотря на аналогию в составе и структуре, соединения могут иметь различные функциональные группы, установление которых методом ИК-спектроскопии было целью следующего этапа изучения триуранатов. Во всех полученных спектральных данных уранатов d-переходных элементов, приведенных в табл. 4, можно выделить три группы колебательных частот. Интенсивные и симметричные пики в области 888-917 см^{-1} относятся к антисимметричным валентным колебаниям уранильного фрагмента, их положение характерно для семерной координации уран-кислородного полиэдра. Отсутствие полосы симметричных колебаний свидетельствует о линейности и равноплечности уранильной группы. Вторая

группа колебаний в виде плеча средней интенсивности в области 3200 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями $\nu(\text{M}^{\text{II}}\text{O}-\text{H})$ в октаэдрическом координационном комплексе. Пики валентных колебаний $\nu(\text{M}^{\text{II}}-\text{O})$ расположены за пределами рабочего диапазона используемого спектрометра ниже 300 см^{-1} .

Таблица 3. Рентгенометрические характеристики триуранатов d-переходных элементов состава $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$)

Cd		Mn		Zn		Cu		Co		Ni	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
7.462	58	7.628	63	7.462	51	7.512	53	7.563	54	7.474	59
3.726	39	3.808	44	3.732	33	3.751	38	3.776	34	3.726	42
3.477	63	3.496	71	3.513	85	3.501	89	3.480	93	3.488	91
3.147	100	3.173	100	3.178	100	3.178	100	3.162	100	3.160	100
2.537	49	2.571	51	2.555	53	2.561	49	2.557	51	2.549	58
2.488	10	2.489	11	2.469	10	2.530	32	2.511	17	2.488	32
2.399	11	2.401	13	2.297	11	2.402	10	2.501	12	2.402	14
2.301	9	2.298	12	2.277	9	2.271	13	2.307	11	2.306	10
2.196	9	2.118	10	2.195	9	2.114	16	2.121	12	2.031	49
2.022	29	2.021	21	2.021	43	2.005	38	2.009	39	2.017	5
1.987	23	1.955	41	1.957	33	1.937	21	1.941	46	1.946	46
1.883	12	1.894	12	1.859	13	1.869	14	1.883	18	1.863	11

Третья группа полос обусловлена колебаниями воды. В парогазовой фазе свободная от связей молекула воды имеет следующие характеристические полосы поглощения: $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1595 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) = 3657 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) = 3756 \text{ см}^{-1}$. В составе наших соединений вода участвует в образовании водородных связей, что приводит к увеличению валентного угла и смещению полос. В связи с этим, полоса деформационных колебаний сдвинута в коротковолновую область $1617-1623 \text{ см}^{-1}$. Валентные колебания усреднены и смещены в длинноволновую область $3400-3500 \text{ см}^{-1}$.

Из результатов анализа ИК-спектров следует, что изучаемые уранаты d-переходных элементов являются не только формульными и структурными, но также и функциональными аналогами, причем содержат недеформированную молекулярную воду, сохраняющую колебательную индивидуальность.

Таблица 4. Отнесение полос (см^{-1}) в ИК-спектрах триуранатов d-переходных элементов состава $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)

Соединение	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{M}^{\text{II}}(\text{O}-\text{H}))$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
$\text{CdU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3428 с	3212 пл	1617 ср	890 с
$\text{MnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3427 с	3198 пл	1622 ср	888 с
$\text{ZnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3423 с	3211 пл	1622 ср	889 с
$\text{CuU}_3\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3422 с	3213 пл	1617 ср	890 с
$\text{CoU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3418 с	3199 пл	1622 ср	889 с
$\text{NiU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3424 с	3209 пл	1617 ср	889 с

На основании выполненных исследований сделан вывод о строении полученных соединений. После рассмотрения возможных вариантов компоновки структуры был выбран наиболее вероятный, соответствующий полученным экспериментальным данным. Он предполагает существование слоев вида $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_4]_{2\infty}^{6-}$, являющихся носителями избыточного электронного заряда. Объединение таких слоев в кристаллическую решетку может быть осуществлено при участии межслоевых атомов $\text{M}(\text{II})$ с включением в их координационное окружение атомов кислорода противоположащих слоев и атомов кислорода молекул H_2O .

Для уточнения состояния воды и оценки ее места и роли в структуре было проведено термографическое исследование триуранатов в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии. В качестве примера на рис. 1 представлена термограмма $\text{ZnU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, записанная со скоростью подъема температуры 10град/мин. Для всех соединений данного ряда характерно четыре стадии дегидратации. Термограммы триуранатов в целом аналогичны и отличаются лишь температурными интервалами дегидратации, которые смещаются в направлении более высоких температур при уменьшении ионных

радиусов d-переходного элемента. Данная тенденция вполне ожидаема, поскольку в том же направлении возрастают энтальпии гидратации M^{2+} . Это могло бы быть следствием того, что молекулы H_2O находятся во взаимодействии с атомами $M(II)$, а не с атомами $U(VI)$.

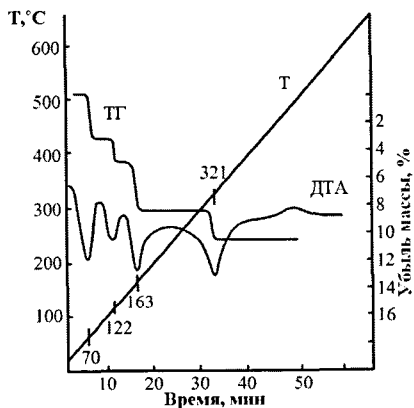
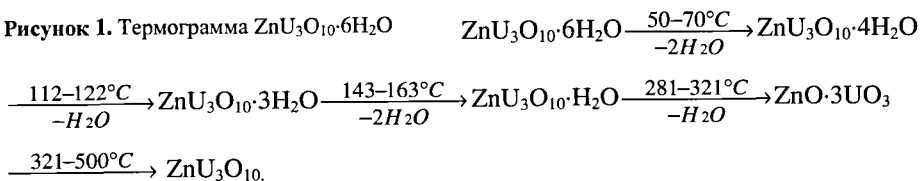


Рисунок 1. Термограмма $ZnU_3O_{10} \cdot 6H_2O$

На рис.2 представлены рентгенограммы продуктов стадий дегидратации триураната цинка, полученные методом высокотемпературной рентгенографии. Запись рентгенограмм производилась при температурах, соответствующих минимумам на кривой ДТА.

Схема процесса дегидратации может быть представлена следующим образом:



Как показали наши исследования, во всех триуранатах происходит разделение воды на два типа по температуре ее удаления из структуры. Слабосвязанная вода удаляется при относительно низких температурах без значительного изменения рентгенометрических данных.

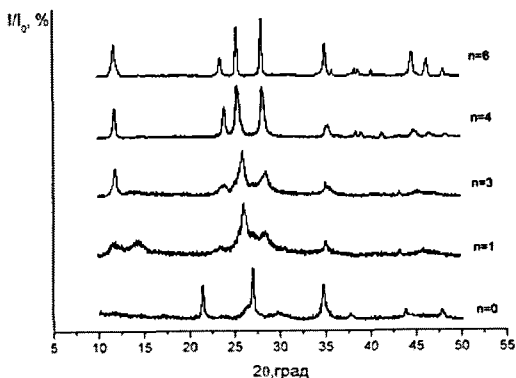


Рисунок 2. Рентгенограммы кристаллогидратов состава $ZnU_3O_{10} \cdot nH_2O$ ($n = 0 \div 6$)

Удаление молекул воды из координационного окружения элемента приводит к

перераспределению его валентных усилий, упрочняя оставшиеся связи и повышая температуры удаления последних молекул воды. Убыль этих молекул приводит к значительному уширению всех дифракционных максимумов и исчезновению слоистого мотива структуры. Процесс дегидратации завершается полным разрушением кристаллической решетки до аморфного состояния. При дальнейшем повышении температуры до 500°C происходит кристаллизация фаз безводных триуранатов.

Таким образом, впервые синтезирован ряд соединений триуранатов d-переходных элементов состава $M^{II}U_3O_{10} \cdot nH_2O$, где M^{II} – Cd, Mn, Zn, Cu, Co, Ni. Установлено, что все синтезированные соединения являются формульными, кристаллографическими и функциональными аналогами. Следует отметить, что все d-переходные элементы имеют аналогичное электронное строение, а также близкие значения ионных радиусов, что затрудняет определение причины подобия строения их соединений.

III.3. Исследование состава, строения и свойств триуранатов лития и магния

При исследовании триуранатов d-переходных элементов нам не удалось установить наиболее значимый параметр, определяющий состав и строение соединений, поскольку в этом ряду наблюдается подобие электронного строения межслоевых атомов и близость значений их ионных радиусов. Вследствие этого для дальнейшего изучения были синтезированы соединения лития и магния.

Комплексом методов, описанных в главе II, были определены состав и строение полученных уранатов лития и магния. Исследуя и сравнивая характеристики триуранатов лития, магния, d-переходных элементов, можно сделать вывод, что данные соединения являются аналогами. Доказательством тому служит сравнение их рентгенометрических и спектральных данных, представленных на рис.3-4. Термографические исследования подтвердили наличие двух типов воды в структуре всех изученных соединений. Для

выявления причины подобия уранатов были сравнены электронное строение и ионные радиусы их межслоевых атомов.

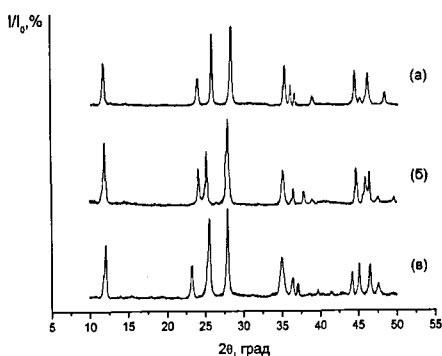


Рисунок 3. Рентгенограммы $\text{NiU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{MgU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в)

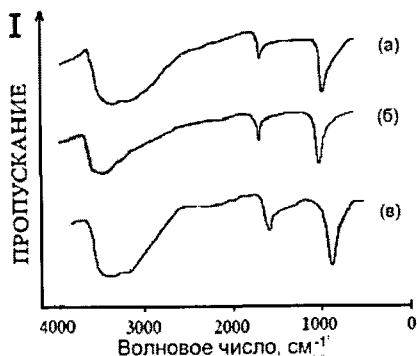


Рисунок 4. ИК-спектры $\text{NiU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б) и $\text{MgU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в)

В результате проведенных исследований установлено, что полное подобие триуранатов элементов с различным электронным строением валентных орбиталей межслоевых атомов свидетельствует о том, что наиболее значимым фактором, определяющим возможность формирования структурно эквивалентных соединений, является размерный параметр. В случае изучаемого ряда уранатов, для всех элементов характерна октаэдрическая координация $\text{M}(\text{I})$ или $\text{M}(\text{II})$.

Как показали наши исследования, существование рассматриваемого ряда с аналогичным составом, строением и свойствами с точки зрения размерного параметра ограничено производными лития, магния и d-элементов. Соединения элементов с более высоким или низким значением размерного параметра, скорее всего, имеют иную кристаллическую структуру.

III.4. Исследование состава, строения и свойств уранатов редкоземельных элементов

Для изучения влияния размерного параметра на состав и строение соединений, значительный интерес представляет собой получение уранатов редкоземельных элементов (РЗЭ), к которым относятся лантаноиды и близкие им по электронному строению лантан и иттрий. Следует также отметить, что

редкие земли могут образовываться в ядерно-топливном цикле в числе продуктов деления урана, поэтому изучение взаимодействия этих элементов между собой особенно важно. РЗЭ принято делить на две группы: цериевую, включающую La и лантаноиды от Ce до Sm и иттриевую, помимо Y содержащую лантаноиды от Tb до Lu. Eu и Gd находятся на границе этих групп. Иттриевая группа имеет размерные параметры, характерные для октаэдрической координации M(III), в то время как для цериевой группы возможна более высокая координация. В связи с этим разделением, были получены и сравнены состав и строение уранатов обеих групп редких земель.

По результатам химического анализа, все синтезированные соединения РЗЭ являются диуратами. Однако производные цериевой группы состава $M^{III}U_2O_{7.5} \cdot 6H_2O$ (M^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm) имеют шесть молекул воды на формульную единицу, в то время как гравиметрический анализ уранатов иттриевой группы состава $M^{III}U_2O_{7.5}$ (M^{III} - Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) не выявил убыли массы при нагревании до 600°C включительно, что позволяет считать их безводными фазами.

Для определения возможного подобия или различия строения исследуемых соединений был выполнен рентгенофазовый анализ. На рис. 5

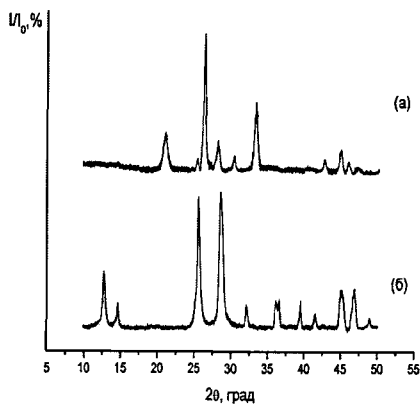


Рисунок 5. Рентгенограммы $HoU_2O_{7.5}$ (а) и $LaU_2O_{7.5} \cdot 6H_2O$ (б)

составлены дифрактограммы диуратов гольмия и лантана.

Как видно, в отличие от уранатов цериевой группы, для соединений иттриевой группы слоистый мотив не реализуется. Подобное различие может являться следствием разницы размерных параметров РЗЭ.

Для оценки функционального состава диуратов было проведено ИК-спектроскопическое исследование. Как

видно из данных, представленных в табл. 5, для соединений цериевой группы можно выделить три типа характеристических полос поглощения, аналогичных рассмотренным ранее для d-переходных элементов. К ним относятся колебания уранильного фрагмента, воды и координационного комплекса.

Таблица 5. Отнесение полос (см^{-1}) в ИК-спектрах уранатов цериевой группы

M^{III}	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(M^{III}(\text{O-H}))$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$
La	3388 с	3206 пл	1615 ср	865 с
Ce	3379 с	3227 пл	1616 ср	874 с
Pr	3378 с	3207 пл	1614 ср	864 с
Nd	3376 с	3215 пл	1617 ср	870 с
Sm	3380 с	3229 пл	1612 ср	868 с

В то же время результаты анализа соединений иттриевой группы (табл. 6) выявили наличие лишь одной интенсивной полосы поглощения, соответствующей колебаниям уран-кислородного полиэдра.

Таблица 6. Отнесение полосы $\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$ (см^{-1}) в ИК-спектрах уранатов иттриевой группы

M^{III}	$\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$
Y	881
Tb	871
Dy	871
Ho	869
Er	871
Tu	868
Yb	870
Lu	871

Диуранаты цериевой группы были изучены термографически для определения природы воды в их структуре и установления механизма дегидратации. В качестве примера, на рис. 6 приведена термограмма соединения $\text{LaU}_2\text{O}_{7.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

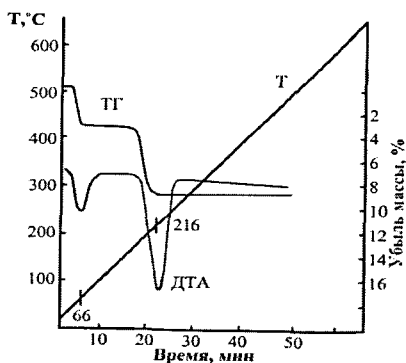


Рисунок 6. Термограмма $\text{LaU}_2\text{O}_{7.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При завершении процесса дегидратации образуется аморфная фаза.

Для подтверждения каркасного строения диуранатов иттриевой группы выполнены высокотемпературные рентгеновские измерения в широком интервале температур от 20 до 1000 °C с температурным шагом 50 °C. В качестве примера, на рис. 7 приведены рентгенометрические данные, полученные при анализе соединения гольмия. В процессе исследования установлено, что каждый из изучаемых диуранатов проявляет высокую температурную устойчивость, а их рентгенограммы сохраняют полностью идентичные наборы дифракционных максимумов отражения до 800 °C. При дальнейшем прокаливании фаз диуранатов обеих групп РЗЭ происходит образование сложных оксидов переменного состава.

Необходимо отметить, что попытки получить соединения Eu и Gd приводят к образованию плохо сформированных фаз с большим содержанием неидентифицируемых примесей. Положение этих элементов в межуточной

области на границе двух изучаемых групп РЗЭ вызывает затруднение в получении уранатов аналогичного им состава и строения.

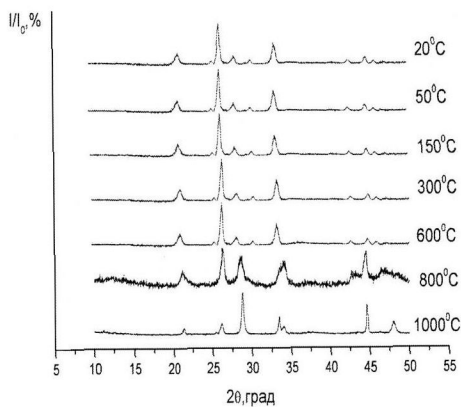


Рисунок 7. Рентгенограммы, полученные для HoU₂O_{7.5} при различных температурах

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, диуранаты РЗЭ можно разделить на две группы. Первой группе состава M^{III}U₂O_{7.5}·6H₂O (M^{III} - La, Ce, Pr, Nd, Sm) соответствует слоистый мотив структуры и координация полиэдров межслоевого атома выше семерной. Вторая группа диуранатов состава M^{III}U₂O_{7.5} (M^{III} - Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) характеризуется каркасным строением, устойчивым в широком

интервале температур, и октаэдрической координацией РЗЭ. Различие в строении соединений, по всей видимости, связано с размерными параметрами редкой земли.

ВЫВОДЫ

1) Разработаны воспроизводимые методики синтеза уранатов ряда элементов в степени окисления +1, +2, +3. Все соединения получены в виде кристаллических фаз со стабильной стехиометрией. В общей сложности синтезированы 22 соединения состава $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd); $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) и $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), из них 18 производных получены впервые.

2) Методами химического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии изучен состав и строение полученных соединений. Как показали исследования, все производные, за исключением уранатов Y и Tb-Lu, содержат слои типа $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_4]_{2\infty}^{\delta-}$ или $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_{3,5}]_{2\infty}^{\delta-}$ в зависимости от вида межслоевого атома. Объединение таких слоев происходит с помощью межслоевых атомов соответствующего элемента с включением в их координационное окружение атомов кислорода противоположных слоев и атомов кислорода молекул воды. Диуранаты состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) отличаются отсутствием воды в структуре и каркасным строением.

3) С использованием методов ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа и высокотемпературной рентгенографии исследовано состояние и роль H_2O в формировании структуры уранатов. Вся вода является молекулярной и недеформированной до гидроксидных групп или комплексов гидроксония. По своей природе молекулы H_2O в составе соединений можно разделить на два вида: воду, удерживаемую в структуре водородными связями, и воду, формирующую координационное окружение межслоевых атомов. Вода является компенсатором координационной емкости межслоевых атомов, а ее количество обусловлено их координационными возможностями.

4) Методом термографического анализа изучена термическая устойчивость и процессы дегидратации исследуемых уранатов. Установлен каркасный тип структуры уранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7,5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Все диуранаты этой группы являются термически стабильными в

широком диапазоне температур 20-800°C. Триуранаты состава $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) теряют воду до 350°C, безводные фазы сохраняются до 800°C. Процесс дегидратации диуранатов РЗЭ состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) завершается в области температур 210-260°C, конечными продуктами является сложные оксиды переменного состава.

5) Установлен главный параметр, определяющий возможность получения соединений аналогичного состава и строения. Показано, что таким параметром является ионный радиус атома соответствующего элемента, а не его электронное строение. Согласно известным диапазонам размерных параметров, уранаты состава $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) и $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}$ (M^{III} – Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) характеризуются октаэдрической координацией межслоевого атома, в то время как в соединениях состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_2\text{O}_{7.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) атомы M^{III} имеют более высокую координацию. Этим объясняется подобие в составе и строении в пределах каждого исследуемого ряда уранатов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триураната лития состава $\text{LiU}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, **М.И. Арова** // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т.58, №6. – С. 707–709.
2. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{U}_3\text{O}_{10,5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} – La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, **М.И. Арова**, Д.В. Блаженова // Журнал общей химии. – 2013. – Т.83, вып.4. – С. 553–557.
3. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование триуранатов состава $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, А.В. Князев, **М.И. Арова**, К.А. Чаплиёва // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т.58, №1. – С. 11–16.
4. Черноруков, Н.Г. Синтез и исследование полиуранатов d-переходных элементов / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук, **М.И. Арова**, К.А. Чаплиёва // Тезисы VII Российской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2012». – Димитровград. – 2012. – С. 95.
5. **Арова, М.И.** Исследование кристаллогидратов триуранатов ряда d-элементов M(II), где M(II) – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd / **М.И. Арова** // Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». – Москва. – 2012. – С. 266.
6. **Арова, М.И.** Синтез и исследование кристаллогидратов триуранатов ряда d-элементов M(II), где M(II) – Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd / **М.И. Арова**, К.А. Чаплиёва // Материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев». – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 143–145.

Подписано в печать 08.07.2013. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1. Заказ № 633. Тираж 100.

Отпечатано в РИУ
Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37.