УДК 546.791.6

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНАТОВ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

© 2019 г. Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук*, Г. Н. Черноруков, Р. В. Абражеев, К. А. Чаплиёва

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23а, Нижний Новгород, 603950 Россия *e-mail: nipruk@yandex.ru

> Поступило в Редакцию 28 июня 2018 г. После доработки 28 июня 2018 г. Принято к печати 9 июля 2018 г.

При взаимодействии синтетического скупита UO₃·2.25H₂O с водными растворами нитратов кальция, стронция и бария в гидротермальных условиях при 200°C и pH = 7–8 получены индивидуальные кристаллические соединения $M^{II}U_3O_{10}\cdot nH_2O$ ($M^{II} = Ca$, Sr) и BaU₂O₇·3H₂O. Методами химического анализа, рентгенофлуоресцентной спектрометрии, рентгенографии, ИК спектроскопии, термографии установлен их состав и строение, изучены процессы дегидратации и термораспада.

Ключевые слова: уранаты, кальций, стронций, барий, рентгенография, дегидратация, термораспад

DOI: 10.1134/S0044460X1901013X

Уранаты щелочноземельных элементов могут быть отнесены к числу эффективных форм связывания урана в природной среде и в различных технологических процессах. Возможность взаимодействия урана с кальцием обусловлена его значительным содержанием в земной коре (3.20%). Стронций – постоянный спутник урана как продукт деления, и возможность его взаимодействия с ураном образованием индивидуальных с кристаллических фаз весьма важна при получении переработке ядерного топлива И при Барий в виде его ралиоактивных отходов. различных изотопов - также один из продуктов деления урана. Значительные количества бария содержатся в радиоактивных отходах – продуктах ядерного топливного цикла. Изучение возможности образования индивидуальных соединений при взаимодействии урана и бария важно для технологий ядерного топливного цикла.

Размерные параметры щелочноземельных элементов в виде ионных радиусов занимают широкий диапазон значений от 0.34 Å для Ве до 1.38 Å для Ва. При таком различии размеров координационные числа щелочноземельных элементов весьма разнообразны и лежат в пределах от 4 для Ве $[r(Be^{2+})/r(O^{2-}) = 0.25]$ до 8 и более для

Ва $[r(Ba^{2+})/r(O^{2-}) = 1.01]$. Это обстоятельство может служить реальной причиной различий в составе и строении полиуранатов щелочноземельных элементов. Наши попытки получить по гидротермальной методике какой-либо уранат бериллия оказались безуспешными, вероятно, потому, что отношение $r(\text{Be}^{2+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.25$ соответствует тетраэдрической координации Ве, что существенно ниже границы октаэдрической и более высокой координации, характерной для большинства известных уранатов. Следующий за бериллием щелочноземельный элемент Мд образует легко воспроизводимый уранат MgU₃O₁₀·6H₂O [1, 2]. Кристаллическая решетка данного соединения имеет слоистое строение. В ней двумерные слои $[(UO_2)_3O_4]_{2\infty}^{\delta-}$, несущие отрицательные электронные заряды, объединены ионными форами атомов Mg^{δ^+} в трехмерную решетку. Молекулы H₂O образуют координационное окружение атомов Мд и выполняют функцию компенсатора их координационной емкости. Наряду с увеличением координационных возможностей в ряду Са → Sr → Ва следует ожидать возрастания ионных составляющих связей М^{II}-О и соответствующего этому усиления эффекта ненаправленности и ненасыщаемости связей в силовом поле, создаваемом сферически симметричными *s*-орбиталями атомов шелочноземельных

Соединение	М ^{II} О, мас%		UO ₃ , мас%		H ₂ O, мас%		K a Å	<i>и</i> / <i>и</i> .
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	<i>r</i> _{M²⁺} , A	/ M ^{2+/} / O ²⁻
CaU_3O_{10} ·5H ₂ O	5.59	5.49	85.45	85.37	8.97	8.87	1.04	0.76
$SrU_{3}O_{10}{\cdot}4H_{2}O$	10.02	9.93	83.01	82.94	6.97	6.89	1.20	0.88
BaU_2O_7 ·3H ₂ O	19.67	19.40	73.39	72.81	6.93	7.00	1.38	1.01

Таблица 1. Результаты химического анализа уранатов кальция, стронция и бария

элементов. В результате возможно искажение формы полиэдров M^{II} – O_n с образованием различных по составу и строению уранатов, что подтверждают имеющиеся данные о различных уранатах щелочноземельных элементов, наиболее достоверными из которых следует считать результаты рентгеноструктурных работ, выполненных на образцах минеральных образований Ca(UO₂)₆O₄ (OH)₆·8H₂O (becquerelite), Ba(UO₂)₆O₄(OH)₆·8H₂O (billietite) и Ba(UO₂)₃O₃(OH)₂·3H₂O (protasite) [3–6]. Результаты других работ противоречивы и менее достоверны [7–10].

Нами получены уранаты кальция, стронция и бария в виде соединений $M^{II}[(UO_2)_3O_4] \cdot nH_2O$ ($M^{II} = Ca, Sr$) и $BaU_2O_7 \cdot 3H_2O$ по реакциям (1) и (2) соответственно.

Таблица 2. Рентгенографические характеристики уранатов кальция, стронция и бария

CaU ₃ O ₁₀ ·5H ₂ O		SrU ₃ O ₁₀ ·	$4H_2O$	BaU ₃ O ₁₀ ·3H ₂ O		
d, Å	<i>I</i> , %	d, Å	I, %	<i>d</i> , Å	I, %	
6.768	100	6.873	100	7.058	37	
6.038	5	6.050	7	3.515	54	
3.469	40	3.534	43	3.472	50	
3.376	51	3.466	55	3.115	100	
3.081	65	3.093	67	2.828	6	
2.752	7	2.766	9	2.473	21	
2.419	21	2.441	28	2.006	18	
2.272	10	2.288	14	1.191	6	
2.244	11	2.291	10	1.954	38	
2.155	5	2.184	8	1.923	6	
2.000	11	2.053	17	1.909	5	
1.916	11	2.003	23			
1.884	30	1.907	36			

$$M^{II}(NO_3)_2 + 3UO_3 \cdot 2.25H_2O + nH_2O$$

$$\xrightarrow{P, T} M^{II}[(UO_2)_3O_4] \cdot nH_2O + 2HNO_3 + 5.75H_2O,$$

$$(M^{II} = Ca \text{ M Sr}), \qquad (1)$$

$$M^{II}(NO_{3})_{2} + 2UO_{3} \cdot 2.25H_{2}O$$

$$\xrightarrow{P, T} M^{II}U_{2}O_{7} \cdot 3H_{2}O + 2HNO_{3} + 0.5H_{2}O,$$

$$(M^{II} = Ba).$$
(2)

С применением спектральных и термографических методов изучен химический и функциональный состав полученных соединений, определены их кристаллографические характеристики, исследовано состояние и роль H₂O в формировании структуры, дана оценка основных факторов, определяющих состав и строение гидратированных уранатов кальция, стронция и бария.

В табл. 1 приведены результаты химического анализа синтезированных нами уранатов Ca, Sr и Ва. Здесь же представлены отношения ионных радиусов $r(M^{2^+})/r(O^{2^-})$, величины которых могут служить оценкой наиболее вероятной формы координационных полиэдров М^{II}O_n. Результаты химического анализа показывают, что формульные единицы каждого из уранатов не аналогичны, однако все соединения получены в виде индивидуальных кристаллических фаз. Подтверждением этому может служить полное совпадение в каждом из повторных синтезов дифракционных максимумов отражения по их относительной интенсивности и положению на оси 20. Кристаллические решетки кальция и стронция близки между собой по набору дифракционных максимумов отражения hkl и их относительной интенсивности (см. рисунок, табл. 2).

В приведенных на рисунке дифрактограммах уранатов кальция и стронция в области малых углов 20 присутствуют интенсивные максимумы отражения от плоскостей с индексами 001 и системы соответствующих им пинакоидальных пиков (для ураната кальция d = 6.768 Å; для ураната стронция d = 6.873 Å). Это указывает на слоистый тип структуры соединений кальция и стронция. Некоторое различие в их строении проявляется в незначительном расщеплении расположенных на больших углах 20 дифракционных максимумов отражения. Уранат бария, в сравнении с уранатами кальция и стронция, судя по формульному составу и набору дифракционных данных, полностью отличается по составу и строению.

Для установления причин наблюдаемых различий в составе и строении уранатов Ca, Sr и Ва было выполнено ИК спектроскопическое исследование (табл. 3). ИК спектрах для каждого соединения следующие представлены группы **VCЛОВНО** независимых колебаний: колебания уранильного фрагмента $UO_2^{\delta^+}$, колебания молекулярной H_2O и колебания фрагмента UOH. Этих групп колебаний вполне достаточно для оценки их функциональной принадлежности. Наличие в спектрах колебаний уранильного фрагмента $v(UO_2^{\delta^+})$ указывает на то, что весь уран присутствует в соединениях в степени окисления +6 и в этом состоянии проявляет тенленшию к образованию соединений со слоистым типом кристаллической решетки. В уранатах кальция и стронция валентные колебания $v(UO_2^{\delta^+})$ разделены на составляющие v_{as} и v_s , что указывает на нелинейную и неравноплечную конфигурацию уранильного фрагмента [11]. Для $CaU_{3}O_{10} \cdot 5H_{2}O$ колебания $v_{as}(UO_{2}^{\delta^{+}})$ и $v_{s}(UO_{2}^{\delta^{+}})$ соответствуют значениям 882 и 851 см⁻¹. По данным известных корреляций [11], эти значения указывают на семерную координацию в уранкислородном полиэдре. Аналогичные колебания в SrU₃O₁₀·4H₂O существенно смещены в область меньших волновых чисел (860 и 828 см⁻¹), что может быть обусловлено большим размером атомов Sr и соответствующим увеличением длин уранкислородных связей в уранильных группах $UO_2^{\delta^+}$.

Колебания H₂O представлены в спектрах уранатов кальция и стронция несколькими



Рентгеновские дифрактограммы уранатов кальция (1), стронция (2) и бария (3).

группами полос поглощения. Среди них деформационные колебания молекулярной H_2O в области ~1600 см⁻¹. Некоторое смещение этих полос в коротковолновую область от значения 1595 см⁻¹, характерного для свободных молекул H_2O в газовой фазе [12], обусловлено участием H_2O в образовании H-связей. В силу этой же причины валентные колебания v(H–OH) не разделены на составляющие v_{as} , v_s и представлены в спектрах интегральными полосами с незначительными по интенсивности максимумами поглощения при 3448 см⁻¹ для CaU₃O₁₀·5H₂O и 3410 см⁻¹ для SrU₃O₁₀·4H₂O.

В спектре присутствуют также полосы валентных и деформационных колебаний UOH в области ~3200 и ~1000 см⁻¹ соответственно. Полосы валентных и деформационных колебаний в координационном комплексе

$$\left[M^{II} \leftarrow O_{H}^{H} \right]^{\delta}$$

в силу значительных ионных составляющих связей М^{II}–О в ИК спектрах неактивны.

Форма и положение полос поглощения валентных и деформационных колебаний и их групповая принадлежность указывают на

Соединение	v(H ₂ O)	v(U–OH)	$\delta(H_2O)$	δ(UOH)	$\nu_{as}(UO_2^{\delta^+})$	$\nu_s(UO_2^{\delta^+})$
CaU ₃ O ₁₀ ·5H ₂ O	3448 c	3182 пл	1621 c	1016 c	882 c	851 сл
$SrU_{3}O_{10}\cdot 4H_{2}O$	3410 c	3180 пл	1622 c	1017 c	860 c	828 сл
BaU ₂ O ₇ ·3H ₂ O	3388 c	1178 пл	1623 c	967 c	851 c	_

Таблица 3. Параметры ИК спектров (см⁻¹) уранатов кальция, стронция и бария

значительное подобие в строении уранатов кальция и стронция. Однако существенное различие в размерных параметрах атомов Ca и Sr и соответствующий этому не одинаковый вклад в ионную составляющую металл-кислородных связей допускает некоторую вариативность в компоновке структурообразующих элементов U, Ca и Sr.

Выше показано, что вода в составе уранатов Са и Sr сохраняет молекулярную индивидуальность. Для уточнения состояния H₂O и оценки ее места и роли в структуре было проведено термографическое исследование уранатов Са и Sr. Термограммы уранатов Са и Sr аналогичны и имеют близкие температурные интервалы дегидратации. Удаление двух молекул Н₂О из обоих соединений происходит в одну стадию в соответствии с эндоэффектами на кривых ДТА в интервале температур 102-110°С и не сопровождается какими-либо изменениями рентгенографических данных. Это свидетельствует о том, что удаляемые молекулы Н2О являются слабосвязанными, не занимают самостоятельных кристаллографических позиций, не выполняют функцию компенсатора координационной емкости Са и Sr, и их удаление не приводит к каким-либо изменениям кристаллических решеток уранатов. Удаление оставшихся молекул H₂O происходит при более высоких температурах в интервале 281-296°С и сопровождается полным разрушением кристаллических решеток до аморфного состояния, что свидетельствует об участии молекулярной H₂O в формировании координационного окружения атомов Са и Sr. При дальнейшем нагревании до 600°С происходит экзотермическая кристаллизация фаз безводных уранатов CaU₃O₁₀ и SrU₃O₁₀, информация о которых приведена в ряде публикаций [13–15]. Процессы дегидратации уранатов Са и Sr могут быть представлены реакциями (3), (4).

$$CaU_{3}O_{10} \cdot 5H_{2}O \xrightarrow{110^{\circ}C} CaU_{3}O_{10} \cdot 3H_{2}O$$

$$\xrightarrow{296^{\circ}C} CaO \cdot UO_{3} \xrightarrow{617^{\circ}C} CaU_{3}O_{11}, \qquad (3)$$

$$\operatorname{SrU}_{3}\operatorname{O}_{10} \cdot 4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xrightarrow[-2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}]{} \operatorname{SrU}_{3}\operatorname{O}_{10} \cdot 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$

$$\xrightarrow{281^{\circ}C} \text{SrO} \cdot \text{UO}_3 \xrightarrow{600^{\circ}C} \text{SrU}_3\text{O}_{10}.$$
(4)

Таким образом, проведенные исследования показали, что кристаллогидраты уранатов Са и Sr – неизвестные ранее соединения CaU₃O₁₀·5H₂O и

SrU₃O₁₀·4H₂O. Их кристаллические решетки состоят из слоев $[(UO_2)_3O_4]_{2\infty}^{\delta^-}$. Слои связаны в трехмерную структуру ионами щелочноземельных элементов М^{δ+}. Часть воды в составе соединений сохраняет молекулярную индивидуальность и выполняет функцию компенсатора координационной ёмкости щелочноземельных элементов. Другая часть H₂O в координации не участвует, образует средние по энергии H-связи и занимает свободные полости в межслоевом пространстве.

В отличие от уранатов кальция и стронция, уранат бария имеет иной набор стехиометрических коэффициентов в формульной единице, соответствующий составу Ва[(UO₂)₂O₃]·3H₂O. По данным ИК спектра, в области уранильного фрагмента для него характерны полосы поглощения только антисимметричных валентных колебаний $v_{as}(UO_2^{\delta^+})$. Отсутствие в спектрах колебаний $v_s(UO_2^{\delta^+})$ указывает на линейную и равноплечную конфигурацию уранильного фрагмента вида $[O - U - O]^{\delta^+}$. Положение этой полосы при 851 см⁻¹ соответствует семерной координации уран-кислородного полиэдра [11]. По данным ИК спектроскопии и термографии, часть молекул H₂O в составе ураната бария, так же как и в соединениях кальция и стронция, в количестве одного моля на формульную единицу Ва[(UO₂)₂O₃]. 3H₂O сохраняет молекулярную индивидуальность, не принимает участия в координационном окружении Ва, не занимает самостоятельных кристаллографических позиций в структуре соединения, удерживается в их составе системой Н-связей и удаляется при 78°С с сохранением структуры исходного соединения. Другая часть H₂O в количестве двух молекул на формульную единицу соединения представлена в ИК спектре полосой ν(UO-H) и полосой δ(UOH). Удаление обеих молекул Н₂О происходит в одну стадию при нагревании до 275°С и приводит к полному разрушению кристаллической решетки ураната бария до аморфного состояния. При дальнейшем нагревании аморфного ураната бария при 875°С происходит экзотермическая кристаллизация моноураната бария BaUO₄ [16]. Процессы дегидратации и термораспада ураната бария могут быть представлены реакцией (5).

$$BaU_{2}O_{7} \cdot 3H_{2}O \xrightarrow{780^{\circ}C} BaU_{2}O_{7} \cdot 2H_{2}O$$

$$\xrightarrow{275^{\circ}C} BaO \cdot 2UO_{3}(aM)$$

$$\xrightarrow{875^{\circ}C} BaUO_{4} + 1/3U_{3}O_{8} + 1/6O_{2}\uparrow.$$
(5)

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ ТОМ 89 № 1 2019

Таким образом, вариативность при получении уранатов Ca, Sr и Ba CaU₃O₁₀·5H₂O, SrU₃O₁₀·4H₂O и BaU₂O₇·3H₂O, различающихся составом и строением, определяется размерными параметрами щелочноземельных элементов, а не их электронным строением. Увеличение ионных радиусов в ряду Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba обусловливает образование уранатов различного состава и строения. Для уранатов щелочноземельных элементов характерны общие принципы структурной компоновки, аналогична роль воды, сохраняющей молекулярную индивидуальность, и выполняющей функцию компенсатора координационной емкости М(II), а также аналогичен функциональный состав с близкими колебательными характеристиками уранильных групп $UO_{2}^{\delta^{+}}$, молекулярной $H_{2}O$ и фрагментов UOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение интенсивности флуоресцентного излучения проводили на спектрометре EDX-900 (Shimadzu). Фазовую индивидуальность и рентгенографические характеристики образцов определяли на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu). Функциональный состав соединений устанавливали с помощью ИК спектрометра FTIR-8400s (Shimadzu). Термическую устойчивость изучали методом дифференциально-термического анализа с использованием прибора Labsys фирмы Setaram.

Уранаты щелочноземельных элементов. Навеску синтетического скупита [17] массой 0.5 г помещали в раствор нитрата щелочноземельного элемента объемом 100 мл и концентрацией 0.5 моль/л. Стальной автоклав с помещенными в него реагентами нагревали 10 ч при 200°С. Образовавшуюся твердую фазу отфильтровывали, промывали охлажденной дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянной массы. Полноту протекания реакции контролировали по присутствию на рентгенограмме дифракционных максимумов отражения кристаллической фазы UO₃·2.25H₂O. При необходимости время нагревания реакционной массы увеличивали. Приведенные выше условия оптимальны для получения соединений достаточной степени кристалличности и чистоты. Изменение условий не приводит к получению соединений иного состава и строения, однако, уменьшает выход конечного продукта реакции и увеличивает время синтеза. Количество урана, кальция, стронция и бария в исследуемых образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа по линиям UL_{α} , UL_{β} , CaK_{α} , SrK_{β} , BaL_{α} . Массовую долю H_2O определяли весовым методом, прокаливая исследуемые образцы при 600°C в течение 2 ч.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 4.5706.2017/БЧ) в рамках базовой части государственного задания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Князев А.В., Арова М.И., Чаплиёва К.А. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 1. С. 11; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Knyazev A.V., Arova M.I., Chaplieva K.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 1. P. 9. doi 10.1134/S0036023613010051
- Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Седелкина О.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 321; Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Chernorukov G.N., Sedelkina O.S. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. N 4. P. 378. doi 10.1134/S1066362215040062
- 3. Finch R.J., Burns P.C., Hawthorne F.C., Ewing R.C. // Can. Mineralogist. 2006. Vol. 44. P. 1197.
- Cejka J., Sejkora J., Skala R., Cejka J., Novotna M., Ederova J. // J. Neues Jb. Miner. Mh. 1998. Vol. 174. P. 159.
- Pagoaga M.K., Appleman D.E., Stewart J.M. // Mineral. Mag. 1986. Vol. 50. P. 125.
- 6. Pagoaga M.K., Appleman D.E., Stewart J.M. // Am. Mineralogist. 1987. Vol. 72. P. 1230.
- Sobry R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. N 5. P. 1516. doi 10.1016/0022-1902(73)80240-4
- Sobry R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. N 8. P. 2754. doi 10.1016/0022-1902(73)80506-8
- Dunn H. X-Ray Diffraction Data for Some Uranium Compounds. ORNL-2092, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, August 1956
- 10. Peters J. // Mem. Soc. Roy. Sci. Liege. 1967. P. 5.
- 11. Володько М.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Минск.: БГУ, 1981. Т. 1.
- 12. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
- Cordfunke E.H.P., Loopstra B.O. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 51. doi 10.1016/0022-1902(67) 80143-X

- Sali S.K., Sampath S., Venugopal V. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 277. P. 106. doi 10.1016/S0022-3115(99) 00145-2
- 15. *Allen G.C., Griffiths A.J. //* J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 315. doi 10.1039/dt9790000315
- 16. Loopstra B.O., Rietveld H.M. // Acta Crystallogr. (B).

1969. Vol. 25. P. 787. doi 10.1107/S0567740869002974

17. Нипрук О.В., Князев А.В., Черноруков Г.Н., Пыхова Ю.П. // Радиохимия. 2011. Т.53. № 2. С.128; Nipruk O.V., Knyazev A.V., Chernorukov G.N., Pykhova Y.P. // Radiochemistry. 2011. Vol. 53. N 2. P. 146. doi 10.1134/S1066362211020044

Synthesis and Study of Calcium, Strontium, and Barium Uranates

N. G. Chernorukov, O. V. Nipruk*, G. N. Chernorukov, R. V. Abrazheev, and K. A. Chaplieva

N.I. Lobachevskii Nizhny Novgorod State University, pr. Gagarina 23a, Nizhny Novgorod, 603950 Russia *e-mail: nipruk@yandex.ru

> Received June 28, 2018 Revised June 28, 2018 Accepted July 9, 2018

The reaction of synthetic schoepite $UO_3 \cdot 2.25H_2O$ with aqueous solutions of calcium, strontium and barium nitrates under hydrothermal conditions at 200°C and pH = 7–8 yielded individual crystalline compounds with general formula $M^{II}U_3O_{10} \cdot nH_2O$ ($M^{II} = Ca$, Sr) and $BaU_2O_7 \cdot 3H_2O$. Their composition and structure were established using the methods of chemical analysis, X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermography. The processes of dehydration and thermal decomposition were studied.

Keywords: uranates, calcium, strontium, barium, X-ray diffraction, dehydration, thermal decomposition