

УДК 546.791.6

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАУРАНАТА РУБИДИЯ СОСТАВА $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ И ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕРМОРАСПАДА

© 2019 г. О. В. Нипрук*, Н. Г. Черноруков, М. О. Бахметьев, Е. В. Елипашева, М. И. Лелет, 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 18 февраля 2019 г.
После доработки 18 февраля 2019 г.
Принято к печати 22 февраля 2019 г.

Взаимодействием гидратированного оксида урана(VI) $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (скупита) с водным раствором гидроксида рубидия в автоклаве при 100°C получен уранат рубидия состава $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Методами химического анализа, ИК спектроскопии, рентгенографии, дифференциального термического анализа установлен состав и строение полученного соединения, изучен процесс его дегидратации и термораспада.

Ключевые слова: гексауранат рубидия, гидратированные уранаты, скупит, термический анализ

DOI: 10.1134/S0044460X19080134

Уранаты представляют собой группу малоизученных кислородсодержащих соединений урана с различными элементами Периодической системы. Некоторые из синтетических уранатов являются аналогами известных минералов, таких как компреньясит $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, протасит $\text{Ba}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, беккерелит $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ванденбрандеит $\text{Cu}[(\text{UO}_2)(\text{OH})_4]$, кюрит $\text{Pb}_3[(\text{UO}_2)_8\text{O}_6(\text{OH})_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Обладая высокой химической активностью, уранаты участвуют в трансформациях минералоподобных соединений в окружающей среде. Они образуются при взаимодействии оксидов урана с катионными формами различных элементов [1–4] и в результате гидролиза более сложных минеральных образований [5–8]. Сведения об условиях получения гидратированных уранатов и их физико-химических свойствах важны для понимания механизмов процессов, которые могут протекать на всех этапах ядерного топливного цикла от переработки урановой руды до иммобилизации радиоактивных отходов [9, 10].

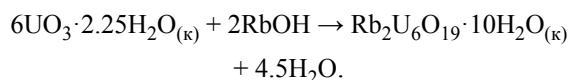
Немногочисленные исследования гидратированных уранатов щелочных элементов относятся лишь к компреньяситу [11], а также к синтезированным в лабораторных условиях соединениям следующих составов: $\text{Li}_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12], $\text{Na}[(\text{UO}_2)_4\text{O}_2(\text{OH})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13], $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_3\text{O}_3(\text{OH})_2]$ [14, 15], $\text{K}_5[(\text{UO}_2)_{10}\text{O}_8(\text{OH})_9] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [16], $\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_8\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [17], $\text{Cs}_3[(\text{UO}_2)_{12}\text{O}_7(\text{OH})_{13}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [18, 19]. Данные уранаты имеют слоистую структуру, в которой отрицательно заряженные слои, образованные полиэдрами урана(VI), связаны друг с другом посредством катионных форм атомов щелочного элемента и молекул воды. Рассмотренная выше группа соединений не является достаточно представительной для обсуждения закономерностей изменения состава, строения и свойств гидратированных уранатов щелочных элементов. В целом наблюдается тенденция увеличения отношения числа атомов урана к числу атомов щелочного элемента $\text{U}:\text{M}^I$ в ряду от лития к цезию, что может быть обусловлено возрастанием размерных параметров атомов M^I и,

Таблица 1. Результаты химического анализа ураната рубидия $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Rb}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Оксид	Найдено, мас%	Вычислено, мас%
Rb_2O	8.93±0.09	8.97
UO_3	82.05±0.93	82.38
H_2O	8.17±0.07	8.65

как следствие, их координационных возможностей [$r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA} > r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA} > r(\text{K}^+) = 1.38 \text{ \AA} > r(\text{Rb}^+) = 1.52 \text{ \AA} > r(\text{Cs}^+) = 1.67 \text{ \AA}$] [20]. В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию неизвестного ранее ураната рубидия $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Изучен химический и функциональный состав данного соединения, установлено состояние и роль воды в формировании структуры. Методами ДТА и ИК спектроскопии исследованы процессы дегидратации и термораспада, идентифицированы продукты термораспада. Строение полученного соединения сопоставлено со строением известных уранатов щелочных элементов.

Взаимодействие гидратированного оксида урана (VI) $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$, синтетического аналога минерала скупита $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, с водным раствором RbOH при температуре 20–25°C в течение нескольких месяцев сопровождается уменьшением щелочности раствора и приводит к образованию новой кристаллической фазы. Результаты химического анализа этой фазы свидетельствуют о том, что она имеет постоянный и воспроизводимый в параллельных экспериментах состав, который отвечает общей формуле $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). В соответствии с этой формулой, неизвестное ранее соединение рубидия принадлежит ряду гексауранатов $\text{M}^{\text{I,II}}\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2$, $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Na}$; $x = 1$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Ba}$). Возможность образования соединения указанного состава в исследуемой системе определяется такими факторами, как температура и кислотность среды. Увеличение температуры до 100°C и проведение реакции в гидротермальных условиях позволяет уменьшить время синтеза и увеличить степень кристалличности продукта.



Однако дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, поскольку приводит к появлению в твердой фазе примесей продуктов дегидратации скупита и уменьшению степени выхода ураната рубидия. Оптимальным для образования $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ является интервал $\text{pH} = 7\text{--}10$. В кислой среде реакция не протекает и в твердой фазе остается гидратированный оксид урана. В более щелочных растворах образуется кристаллическая фаза иного состава $\text{Rb}_2\text{U}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Rb}_4[(\text{UO}_2)_8\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, исследованная нами ранее в работе [17]. Образование полиуранатов в указанном интервале кислотности вполне закономерно и согласуется с преобладанием в растворе в этих условиях полимерных форм урана(VI).

Результаты рентгенографических измерений показывают, что соединение $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ является хорошо сформированной индивидуальной кристаллической фазой с воспроизводимыми при повторных синтезах дифракционными максимумами отражения. Представленные в табл. 2 рентгенографические данные содержат серию отражений от плоскостей с индексами типа $00l$, что вместе с интенсивным максимумом отражения при $2\theta = 11.68 \text{ \AA}$ свидетельствует о типично слоистом характере структуры исследуемого гексаураната. Из табл. 3 видно, что параметры элементарной ячейки и ее объем в рамках орторомбической сингонии весьма близки к аналогичным значениям для компреньясита $\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [11], рассчитанным на основании рентгеноструктурных исследований природного минерала.

Формульная единица $\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ не дает представления о функциональном составе и строении соединения. Для его изучения было выполнено ИК спектроскопическое исследование. Как следует из представленных табл. 4 данных, в ИК спектре гексаураната рубидия можно выделить несколько групп независимых колебаний. Среди них колебания уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, колебания H_2O и колебания гидроксидных групп в составе кислородных полиэдров урана(VI).

Валентные колебания уранильного фрагмента $\nu(\text{UO}_2^{\delta+})$ представлены интенсивной полосой ν_{as} при 915 см^{-1} и плечом ν_{s} при 834 см^{-1} , что указывает на нелинейную либо неравноплечную кон-

Таблица 2. Рентгенографические характеристики уранатов рубидия

<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
$\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$					
002	7.578	60	332	1.990	19
110	6.194	3	062	1.974	15
013	4.670	4	340	1.884	4
004	3.776	30	334	1.811	12
200	3.585	35	325	1.793	9
130	3.557	58	260	1.776	6
202	3.234	70	262	1.728	8
132	3.214	100	335	1.703	9
042	2.848	10	019	1.664	12
134	2.590	24	404	1.617	4
006	2.521	4	074	1.591	4
240	2.328	12	247	1.586	4
320	2.223	4	327	1.549	4
313	2.124	4	280	1.410	4
145	2.064	31	059	1.387	10
136	2.057	23	093	1.316	3
331	2.043	22	2410	1.269	3
$\text{Rb}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$					
002	7.437	87	035	2.372	4
012	6.268	4	135	2.343	7
300	4.773	4	206	2.331	11
220	4.582	5	235	2.256	3
004	3.697	32	251	2.239	6
400	3.573	56	514	2.223	8
231	3.387	3	540	2.062	21
402	3.216	100	541	2.046	9
214	3.162	3	701	2.021	23
033	3.095	4	450	1.984	21
015	2.870	5	632	1.970	19
233	2.847	10	227	1.919	9
404	2.565	29	453	1.842	5
315	2.459	5			

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек гексауратов различных элементов

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
Rb ₂ U ₆ O ₁₉ ·10H ₂ O	7.1537±0.0017	12.2647±0.0024	15.1163±0.0034	1326.3±0.4
K ₂ U ₆ O ₁₉ ·10H ₂ O	7.1747±0.0003	12.1871±0.0005	14.8591±0.0007	1299.3±0.2
Rb ₂ U ₆ O ₁₉ ·7H ₂ O	14.2751±0.0060	11.9334±0.0056	14.7809±0.0055	2517.9±1.3

Таблица 4. Данные ИК спектроскопии для уранатов рубидия и продуктов их термораспада

Отнесение	<i>v</i> , см ⁻¹				
	Rb ₂ U ₆ O ₁₉ · <i>n</i> H ₂ O		Rb ₂ U ₇ O ₂₂	Rb ₂ U ₄ O ₁₃	U ₃ O ₈
	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 7			
<i>v</i> (H ₂ O)	3439 пл, 3509 с, 3608 пл	3441 пл, 3509 с, 3609 пл	–	–	–
<i>v</i> (UO–H)	3288 пл	3315 пл	–	–	–
δ (H ₂ O)	1631 ср	1626 ср	–	–	–
δ (UO–H)	981 ср	980 ср	–	–	–
<i>v</i> _{as} (UO ₂ ²⁺)	915 с	917 с	919 ср, 932 с, 948 ср	891 с	740 с, 800 пл
<i>v</i> _s (UO ₂ ²⁺)	834 пл	809 пл			
<i>v</i> _{as} (U–O _{eq})	459 с, 552 пл, 587 пл, 668 пл	448 с, 524 пл, 548 пл, 649 пл	419 ср, 459 пл, 506 с	406 ср, 458 пл, 492 с, 595 ср	425 с, 485 с, 520 с

фигурацию уранильного фрагмента UO₂^{δ+}. При этом положение полос *v*_{as} и *v*_s уранильного фрагмента хорошо согласуется с математической моделью, предложенной в работе [21]: $v_s = 0.912v_{as} - 1.04$ (см⁻¹). Деформационные колебания δ (UO₂^{δ+}) должны находиться за пределами рабочего диапазона спектрометра в области 200–300 см⁻¹ и по этой причине не видны в ИК спектре. В соответствии с известными корреляциями [22], волновые числа в области 915 см⁻¹ для *v*(UO₂^{δ+}) соответствуют семерной координации кислородных полиэдров урана. В целом, наличие в ИК спектре исследуемого соединения колебаний уранильного фрагмента *v*(UO₂^{δ+}), наряду со светло-желтой окраской уранатов, свидетельствуют о том, что уран в составе соединения имеет степень окисления +6 и в этом состоянии проявляет тенденцию к формированию структуры слоистого типа.

Наличие полосы поглощения в области 1631 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям молекул воды, свидетельствуют о мо-

лекулярной форме нахождения, по крайней мере, части воды в кристаллической решетке ураната рубидия. Некоторое смещение этой полосы поглощения в коротковолновую область по сравнению с полосой 1595 см⁻¹, характерной для мономерных молекул H₂O в газовой фазе, является признаком участия молекул H₂O в образовании H-связей [23]. По этой же причине валентные колебания *v*_{as}(H₂O) и *v*_s(H₂O) смещены от 3756 и 3657 см⁻¹ и представлены интенсивной интегральной полосой с четко выраженным минимумом при 3509 см⁻¹ и плечом при 3608 см⁻¹. Такая структура полос поглощения *v*(H₂O) в области валентных колебаний воды свидетельствует о разветвленной сети неравноценных H-связей.

Наряду с колебаниями молекулярной H₂O в спектре присутствует полоса 3288 см⁻¹, отнесенная нами к валентным колебаниям *v*[U(O–H)]. Соответствующая им полоса деформационных колебаний уран-кислородного фрагмента UOH может быть отнесена к единственной неидентифици-

рованной полосе 981 см⁻¹. Столь низкочастотное положение этой полосы вполне вероятно при весьма значительной приведенной массе колебательного фрагмента UOH. Примеры такого отнесения приведены в литературных источниках [22, 24] и кажутся вполне правдоподобными.

Низкочастотные колебания, наблюдаемые в интервале 400–670 см⁻¹, могут быть отнесены к колебаниям U–O в экваториальной плоскости полиэдра урана. Эти колебания наблюдаются и в других минералах и неорганических соединениях урана(VI) [25, 26]. Однако отнесение полос поглощения в этой области к экваториальным колебаниям U–O является не однозначным, поскольку полосы в указанном диапазоне длин волн могут быть также обусловлены колебаниями γ(UOH) и либрационными колебаниями молекул воды [22].

Для получения более детальной информации о состоянии воды и ее роли в стабилизации структуры ураната рубидия, а также для оценки его термической устойчивости было проведено термографическое исследование в сочетании с методом рентгенографии и ИК спектроскопии. Термограмма ураната рубидия приведена на рис. 1, а схема процесса дегидратации и термораспада представлена на схеме 1. Термическое разложение Rb₂U₆O₁₉·10H₂O протекает в несколько стадий и начинается уже при 42°C, что соответствует началу первого эндоэффекта на кривой ДТА. При нагревании до 74°C уранат рубидия одностадийно теряет три молекулы воды на формульную единицу соединения, что приводит к смещению дифракционных максимумов на рентгенограмме в сторону больших углов 2θ, изменению набора межплоскостных расстояний в целом и образованию нового кристаллогидрата состава Rb₂U₆O₁₉·7H₂O (схема 1, табл. 2). Весьма низкая температура дегидратации этой части H₂O (ниже 100°C) указывает на то, что данные молекулы H₂O не принимают участия в координационном окружении атомов Rb, не занимают в структуре соединения самостоятельных кристаллографических позиций и удерживаются в структуре ураната рубидия весьма слабыми Н-связями. О природе этих Н-связей можно судить по присутствию узкой и интенсивной полосы поглощения ν_{ас}(НО–Н) в ИК

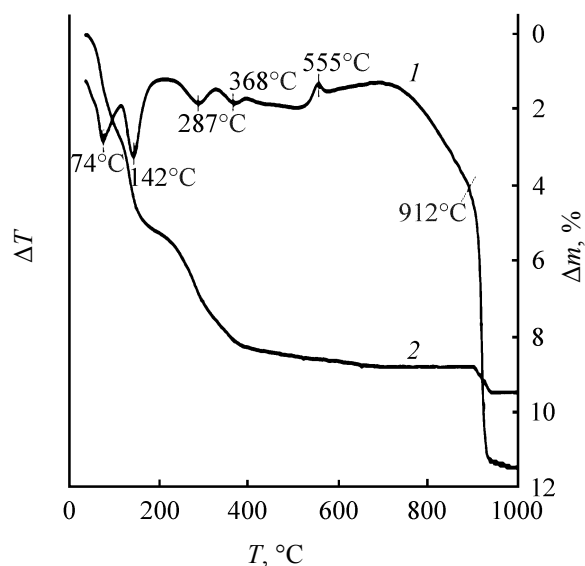
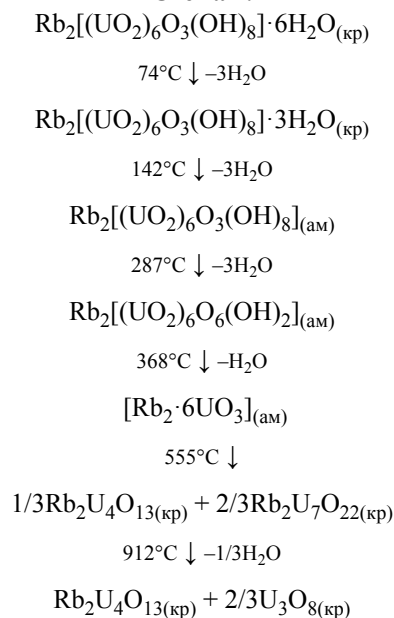


Рис. 1. Термограмма ураната рубидия состава Rb₂U₆O₁₉·10H₂O.

спектре, форма которой характерна для молекул H₂O, участвующих в образовании только одной из двух возможных (ν_{ас} и ν_с) в расчете на молекулу воды Н-связей [23].

Схема 1.



Следующий тепловой эффект на кривой ДТА также протекает эндотермически, завершается одностадийным удалением 3 молекул H₂O и образованием практически аморфной фазы состава Rb₂U₆O₁₉·4H₂O. Удаляемую при 142°C воду сле-

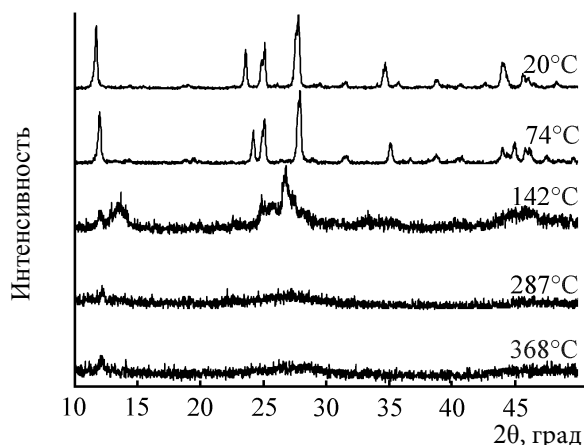


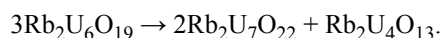
Рис. 2. Рентгенограммы ураната рубидия и продуктов его дегидратации.

дует считать структурной, принимающей участие в формировании координационного окружения атомов Rb. Для рубидия в силу высокой ионной составляющей связей Rb–O характерна их ненаправленность и ненасыщаемость. В результате, функцию компенсатора координационной емкости рубидия могут выполнять наряду с молекулами H₂O другие элементы структуры ураната Rb, такие как атомы кислорода полиэдров урана. Поэтому разрушение координационных связей Rb←OH₂ при 142°C кажется вполне вероятным. При этом наблюдаются изменения и в ИК спектре продукта дегидратации. В нем исчезают полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1631 см⁻¹ и $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 3608 см⁻¹, но сохраняются полосы $\delta(\text{UOH})$ 981 см⁻¹ и $\nu[\text{U}(\text{O}-\text{H})]$ 3288 см⁻¹. Такое изменение возможно, если в продукте дегидратации содержатся не молекулы H₂O, а эквивалентное им количество гидроксильных групп, и данное соединение имеет состав Rb₂(UO₂)₆O₃(OH)₈. В нем слои вида [(UO₂)₆O₃(OH)₈]_{2∞} объединены в трехмерную решетку ионизированными формами атомов рубидия и H-связями, образованными гидроксильными группами противоположащих слоев.

Последние два эндоэффекта наблюдаются при 287 и 368°C. Они сопровождаются убылью массы, эквивалентной 3 и 1 молекулам воды соответственно (схема 1). Удаление гидроксигрупп, участвующих в связывании слоев, приводит к нарушению дальнего порядка и полной аморфизации твердой фазы (рис. 2).

В интервале температур 520–555°C начинается кристаллизация аморфного продукта, что сопро-

вождается экзоэффектом на кривой ДТА (рис. 1). Постоянство массы образца в этом интервале температур позволяет исключить образование соединений урана(IV) в кристаллической фазе. Это подтверждается и ярко-оранжевой окраской образца, характерной для соединений урана в степени окисления +6. Рентгенографическое исследование твердой фазы свидетельствуют о формировании двух известных в литературе кристаллических соединений урана и рубидия [27]:



Дальнейшее нагревание образца в широком интервале температур от 555 до 850°C не приводит к образованию каких-либо новых соединений. Наблюдается лишь увеличение степени кристалличности уже существующих фаз состава Rb₂U₇O₂₂ и Rb₂U₄O₁₃. При более высокой температуре происходит разрушение структуры Rb₂U₇O₂₂ и выделение O₂, что приводит к образованию при температуре выше 912°C смеси Rb₂U₄O₁₃ и U₃O₈:



Рассмотренный процесс термического разложения Rb₂U₇O₂₂ находит отражение на кривой ДТА в резком изменении хода базовой линии, что согласуется с известными теоретическими представлениями [28]. Убыль массы образца в количестве 0.51%, наблюдаемая на кривой ТГ, соответствует предложенной схеме термического распада (1/3O₂ по отношению к Rb₂U₆O₁₉·10H₂O). В ИК спектре твердой фазы исчезают полосы поглощения $\nu(\text{UO}_2^{\delta+})$ соединения Rb₂U₇O₂₂ и появляются полосы поглощения U₃O₈ [29].

Таким образом, синтезированное соединение является кристаллогидратом ураната рубидия Rb₂[(UO₂)₆O₃(OH)₈]·6H₂O. Его кристаллическая решетка имеет слоистое строение. Катионные формы Rb^{δ+} и молекулы H₂O расположены между слоями [(UO₂)₅O₃(OH)₈]_{2∞} и вместе с уран-гидроксидными группами осуществляют их связывание в трехмерную решетку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений использовали реактивы квалификации ХЧ.

Для синтеза гексаураната рубидия навеску скупита UO₃·2.25H₂O массой 0.5 г помещали в

тефлоновый стакан объемом 100 мл, приливали 50 мл 1×10^{-3} М. раствора RbOH и производили нагревание реагентов в герметичном стальном автоклаве при 100°C в течение 15 сут. Образовавшийся осадок желтого цвета отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянной массы.

Синтетический аналог скупита, необходимый для синтеза ураната рубидия, получали по методике, подробно изложенной в работе [30]. Для этого осаждали пероксид урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сливанием 25 мл 0.34 М. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и 100 мл H_2O_2 (1:10) при 40°C . Полученный раствор с осадком выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего осадок отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Образовавшийся осадок $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разлагали до UO_3 нагреванием в течение 1 ч в сушильном шкафу при 300°C . Свежеприготовленный оксид урана(VI) гидратировали парами H_2O при температуре кипения воды в течение 1 ч.

Массовую долю H_2O в уранате рубидия устанавливали весовым методом, прокаливая исследуемый образец при 700°C в течение 2 ч. Полученный сухой остаток растворяли в HNO_3 и определяли содержания U и Rb в растворе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии по линиям UL_β (17.220 кэВ) и RbK_β (14.961 кэВ). Анализ проводили методом градуировочного графика с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с энергетической дисперсией EDX-900 HS Shimadzu. Образцы сравнения готовили растворением UO_3 и RbNO_3 в разбавленной HNO_3 . Результаты анализа пересчитывали на массовые доли оксидов соответствующих элементов.

Кристаллографическую индивидуальность и рентгенографические характеристики образцов устанавливали методом порошковой рентгенографии. Рентгенограммы записывали на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu с использованием CuK_α -излучения и сцинтилляционного счетчика. Высокотемпературные исследования проводили с использованием приставки HA-1001 этой же фирмы. Шаг сканирования составлял 0.02° . Для минимизации инструментальных систематических

погрешностей юстировку прибора проверяли по порошкообразному высокочистому кремнию с заданным размером частиц. Аналитическое индентирование полученных рентгенограмм и расчет параметров элементарной ячейки исследуемых соединений проводили с помощью программы Appleman-Evan.

С целью изучения термической устойчивости ураната рубидия и структурных изменений, происходящих с ним при нагревании, использовали метод термического анализа в сочетании с высокотемпературной рентгенографией. Кривые ТГ и ДТА записывали с помощью синхронного термического анализатора DTG-60H (Shimadzu, Япония) в атмосфере воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Точность определения температур составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Функциональный состав полученного соединения, продуктов его дегидратации и термораспада исследовали с помощью метода ИК спектроскопии. ИК спектры записывали с помощью спектрометра FTIR-8400S Shimadzu в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400$ cm^{-1} . Исследуемые образцы готовили в виде таблеток с KBr или тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле в кюветках, изготовленных из селенида цинка.

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

1. Baker J. R. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 266–267. P. 123. doi 10.1016/j.ccr.2013.10.004
2. Sandino M.C.A., Grambow B. // *Radiochim. Acta.* 1994. Vol. 66–67. P. 37.
3. Sowder A.G., Clark S.B., Fjeld R.A. // *Radiochim. Acta.* 1996. Vol. 74. P. 45.
4. Sowder A.G., Clark S.B., Fjeld R.A. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 33. P. 3552. doi 10.1021/es9901516

5. *Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С., Еремина А.А.* // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 5. С. 410; *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Pykhova Y.P., Godovanova N.S., Eremina A.A.* // Radiochemistry. 2011. Vol. 53. N 5. P. 483. doi 10.1134/S1066362211050067
6. *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Zakharycheva N.S., Kostrova, E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 298. P. 519. doi 10.1007/s10967-013-2544-5
7. *Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Еремина А.А., Кострова Е.Л., Чаплиева К.А.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 4. С. 332; *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Eremina A.A., Kostrova E.L., Chaplieva K.A.* // 2014. Vol. 56. N 4. P. 392. doi 10.1134/S106636221404006
8. *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Zakharycheva N.S., Kostrova E.L.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. N 1. P. 519. doi 10.1007/s10967-016-5044-6
9. *Yuferov V.B., Katrechko V.V., Ilichova V.O., Shariy S.V., Svichkar A.S., Buravilov I.V., Khizhnyak S.N.* // Problems of Atomic Science and Technology. 2017. N 3. P. 31.
10. *Reynolds J.G., Cooke G.A., Page J.S., Warrant R.W.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 316. P. 289. doi 10.1007/s10967-018-5724-5
11. *Burns P.C.* // Can. Mineral. 1998. 36. P. 1061.
12. *Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Арова М.И.* // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 6. С. 707. doi 10.1134/S0036023613060077; *Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Arova M.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 6. P. 621. doi 10.1134/S0036023613060077
13. *Burns P.C., Deely K.M.* // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 1579. doi 10.2113/gscanmin.40.6.1579
14. *Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Кострова Е.Л., Черноруков Г.Н.* // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 5. С. 600. doi 10.7868/S0044457X16050159; *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Kostrova E.L., Chernorukov G.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. N 5. P. 572. doi 10.1134/S0036023616050156
15. *Кузнецов Л.М., Цвигунов А.Н.* // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 4. С. 600.
16. *Burns P.C., Hill F.C.* // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. P. 163. doi 10.2113/gscanmin.38.1.163
17. *Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Кострова Е.Л., Чаплиева К.А.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 417. doi 10.1134/S1066362215050069; *Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Chernorukov G.N., Kostrova E.L., Chaplieva K.A.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. N 5. P. 488. doi 10.1134/S1066362215050069
18. *Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Кострова Е.Л.* // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 11. С. 1452. doi 10.7868/S0044457X15110021; *Chernorukov N.G., Nipruk O.V., Kostrova E.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 11. P. 1329. doi 10.1134/S0036023615110029
19. *Hill F.C., Burns P.C.* // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. 1283.
20. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. N 32. P. 751.
21. *Bagnall K.W., Wakerley M.W.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 329.
22. *Володько М.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С.* Ураниловые соединения. Минск.: БГУ, 1981. Т. 1. 431 с.
23. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 207 с.
24. *Botto I.L., Barone V.L.* // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 37. P. 177. doi 10.1023/A:1013182917829
25. *Čejka J.* // Rev. Mineral. Geochem. 1999. Vol. 38. P. 520.
26. *Yagoubi S., Obbade S., Dion C., Abraham F.* // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 3218. doi 10.1016/j.jssc.2005.07.017
27. *Van Egmond A.B., Cordfunke E.H.P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 2245.
28. *Топор Н.В., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: МГУ, 1987. 190 с.
29. *Allen G.C., Holmes N.R.* // Appl. Spectrosc. 1994. Vol. 48. N 4. P. 525. doi 10.1366/000370294775268893
30. *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 5. P. 146. doi 10.1134/S1066362211020044

Synthesis and Study of Rubidium Hexauranate $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the Products of Its Thermal Decomposition

O. V. Nipruk*, N. G. Chernorukov, M. O. Bakhmetiev, E. V. Elipasheva,
M. I. Lelet, and K. A. Chaplieva

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

Received February 18, 2019; revised February 18, 2019; accepted February 22, 2019

The interaction of hydrated uranium(VI) oxide $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ (schoepite) with an aqueous solution of rubidium hydroxide in an autoclave at 100°C yielded rubidium uranate $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Composition and structure of the obtained compound were determined by chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction, and differential thermal analysis methods. The processes of its dehydration and thermal decomposition were studied.

Keywords: rubidium hexauranate, hydrated uranates, schoepite, thermal analysis