

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИУРАНАТА ЦЕЗИЯ $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. О. В. Нипрук*, К. А. Клиньшова, Г. Н. Черноруков,
М. О. Бахметьев, М. Д. Назмутдинов

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23а, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: nipruk@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2020 г.

После доработки 10 ноября 2020 г.

Принято к печати 17 ноября 2020 г.

Уранат цезия $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен при взаимодействии гидратированного оксида урана(VI) $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ с водным раствором нитрата цезия в гидротермальных условиях при 100°C в течение двух недель. Методом химического анализа, ИК спектроскопии, рентгенографии, дифференциально-термического анализа установлен состав и строение полученного соединения, исследованы его дегидратация и термораспад.

Ключевые слова: гексауранат цезия, рентгенография, ИК спектроскопия, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044460X21020136

В природе цезий существует в виде единственного стабильного изотопа с массовым числом 133. Перечень искусственных радиоактивных изотопов цезия, напротив, весьма широк, их массовые числа находятся в диапазоне от 112 до 151. Среди искусственных изотопов радиационно наиболее опасен и практически значим изотоп ^{137}Cs с достаточно большим периодом полураспада ($T_{1/2}$ 30.167 лет), с высокой энергией β -частиц (E_β 1.1, 0.51 МэВ) и γ -квантов (E_γ 0.6614 МэВ). Основной источник получения ^{137}Cs – деление ядер урана (^{233}U , ^{235}U , ^{238}U), поэтому цезий можно считать постоянным спутником урана, его доля изменяется от следовых количеств в природном уране до граммовых количеств в отработанном ядерном топливе.

Существуют различные схемы выделения ^{137}Cs из отработанного ядерного топлива. Их эффективность зависит от химической и структурной совместимости урана(VI) и цезия и от возможности их существования в химически связанном состоянии. Индивидуальные кристаллические соединения урана(VI) и цезия: CsUO_4 [1, 2], $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ [2–5], $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ [3, 4], $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ [3, 7, 8], $\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$

[1, 3, 7, 9] – получены методом твердофазного высокотемпературного синтеза в безводном состоянии.

Большинство технологических схем предполагает разделение урана и продуктов его распада в водных средах, в которых возможно образование соединений урана(VI) и цезия в виде кристаллогидратов, однако информация о кристаллогидратах уранатов цезия ограничена лишь соединением $\text{Cs}_3\text{U}_{12}\text{O}_{31}(\text{OH})_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10, 11].

В гидротермальных условиях нами получен неизвестный ранее уранат цезия $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, изучен его химический и функциональный состав, установлена роль H_2O в формировании структуры, определены рентгенографические и ИК спектроскопические характеристики. Методом ДТА в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии исследованы дегидратация и термораспад ураната цезия, идентифицированы продукты его термораспада.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1), синтезированное соединение со-

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ураната цезия $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cs}_2\text{O}\cdot 6\text{UO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Формула оксида	Вычислено, %	Найдено, %
Cs_2O	13.05	12.88±0.21
UO_3	79.45	79.16±0.83
H_2O	7.51	7.49±0.08

ответствует брутто-формуле $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. По соотношению урана и цезия и по содержанию молекул H_2O данное соединение отличается от известного ураната цезия $\text{Cs}_3\text{U}_{12}\text{O}_{31}(\text{OH})_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [10, 11]. По набору межплоскостных расстояний d_{hkl} , по элементному составу соединение $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ является формульным и кристаллографическим аналогом исследованных ранее уранатов $\text{M}^1_2\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^1 = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ [12, 13]. В кристаллической фазе (табл. 2) уранат цезия $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19.5}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в области малых углов 2θ содержит интенсивный максимум отражения, что в совокупности с полосами поглощения ν_{as} и ν_{s} уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$ в ИК спектре и с ярко-желтой окраской кристаллической фазы указы-

вает на слоистую структуру исследуемого соединения и на степень окисления урана +6.

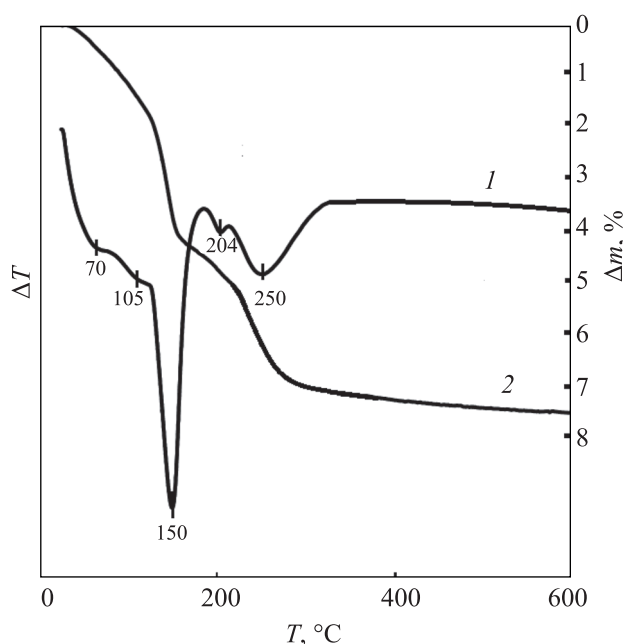
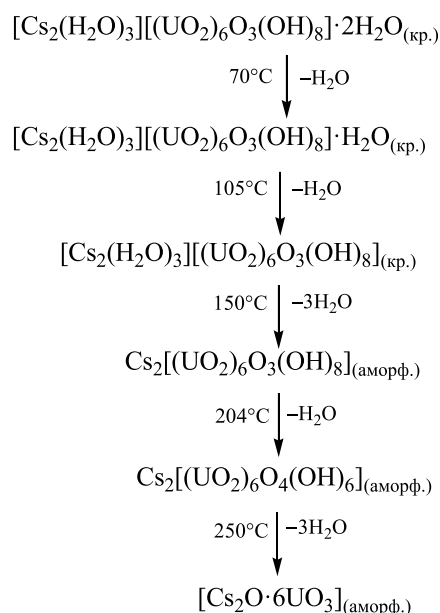
Брутто-формула $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1) не дает представления о функциональном составе и строении ураната цезия. Для его изучения было выполнено ИК-спектроскопическое исследование. В ИК спектре ураната цезия $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ можно выделить несколько условно независимых групп колебаний: колебания уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$, колебания молекул воды различной степени связанности и колебания гидроксигрупп OH в составе кислородных полиэдров урана UOH .

Полоса валентных колебаний ν_{as} уранильного фрагмента $\text{UO}_2^{\delta+}$ при 925 см^{-1} весьма интенсивна и, согласно известным корреляциям, соответствует семерной координации уран-кислородных полиэдров в структуре ураната цезия. Полоса $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ при 843 см^{-1} указывает на нелинейную либо неравноплечную конфигурацию уранильного фрагмента. Правильность отнесения полос $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{\delta+})$ подтверждается соотношением $\nu_{\text{s}} = 0.912\nu_{\text{as}} - 1.04$ [16].

Таблица 2. Рентгенографические характеристики ураната цезия $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
002	7.505	73	045	2.126	3
101	6.529	4	153	2.087	13
004	3.731	43	323	2.044	32
200	3.597	86	060	2.027	12
130	3.526	30	216	2.009	11
201	3.493	5	244	1.971	29
211	3.359	4	046	1.923	3
104	3.288	4	137	1.820	5
202	3.239	100	401	1.793	18
132	3.188	62	047	1.744	13
220	3.114	3	070	1.739	5
005	2.976	4	350	1.711	5
133	2.875	3	208	1.650	6
213	2.835	3	218	1.635	4
141	2.766	4	336	1.589	5
034	2.739	3	048	1.583	4
204	2.586	34	317	1.577	8
134	2.558	11	360	1.550	3
006	2.482	8	441	1.542	4
026	2.295	4	083	1.454	6
215	2.259	4	076	1.424	3
320	2.234	4	513	1.376	4
242	2.219	5	461	1.342	3
303	2.160	7	284	1.311	6

Вода в ИК спектре представлена несколькими видами колебаний, среди которых наиболее характерны деформационные колебания $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1624 см^{-1} , относящиеся к молекулам воды, сохраняющим колебательную индивидуальность. Некоторое смещение этой полосы в коротковолновую область от значения 1595 см^{-1} , характерного для молекул H_2O в газовой фазе, указывает на участие молекулярной воды в образовании Н-связей. На это же указывает форма колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{HO}-\text{H})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{HO}-\text{H})$ в виде широкой интегральной полосы поглощения в диапазоне $3500\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ со слабовыраженными максимумами при 3504 и 3611 см^{-1} . Наряду с колебаниями молекулярной H_2O в спектре присутствует полоса при 3299 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям $\nu(\text{UO}-\text{H})$. К соответствующим деформационным колебаниям уран-кислородного фрагмента $\delta(\text{UOH})$ можно отнести полосу при 996 см^{-1} . Такое низкочастотное положение этой полосы обусловлено большой приведенной массой колебательного фрагмента UOH . Отнесение полос в области $400\text{--}680\text{ см}^{-1}$ к валентным колебаниям уран-кислородных связей в экваториальной плоскости полиэдра урана нельзя считать однозначным, поскольку полосы в указанном диапазоне волновых чисел могут быть также обусловлены либрационными колебаниями молекул H_2O и колебаниями $\gamma(\text{UOH})$ [15].

Схема 1.

Рис. 1. Термограмма соединения $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Для получения достоверной информации о состоянии H_2O и ее роли в формировании структуры ураната цезия, а также для оценки его термической устойчивости было проведено термографическое исследование в сочетании с методом ИК спектроскопии и рентгенографии. Термограмма ураната цезия $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ приведена на рис. 1.

Термическое разложение $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ протекает в несколько стадий (схема 1). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что молекулы воды в соединении $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ не эквивалентны и выполняют различные функции в формировании его структуры. Первые две из девяти молекул воды удаляются последовательно при 70 и 105°C .

Это находит отражение в двух небольших эндоэффектах на кривой ДТА и подтверждается данными термогравиметрии. Низкая температура удаления этих молекул воды свидетельствует о том, что они сохраняют молекулярную индивидуальность, не занимают самостоятельных кристаллографических позиций и удерживаются в структуре соединения лишь слабыми водородными связями. Это хорошо согласуется с неизменностью рентгенографических характеристик и ИК спектров соединения $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до 105°C .

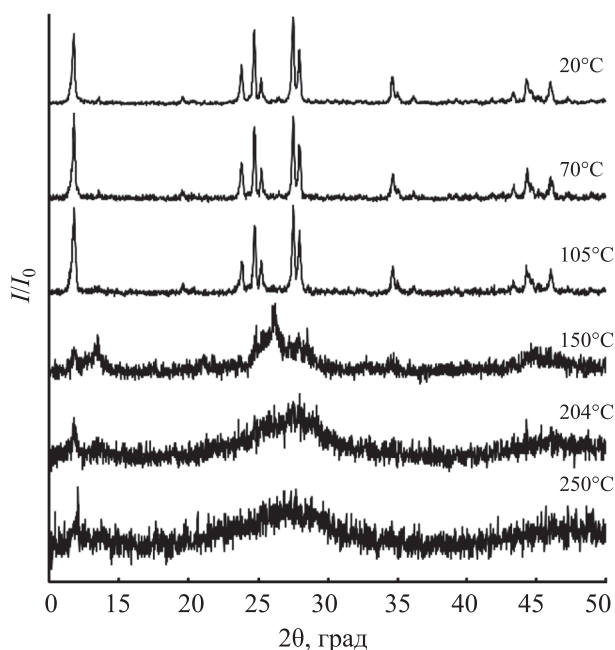


Рис. 2. Рентгенограммы ураната цезия и продуктов его дегидратации.

Следующие три молекулы воды удаляются при 150°C. Их удаление приводит к существенному уширению дифракционных максимумов на рентгенограмме и к уменьшению их интенсивности (рис. 2). Такое изменение рентгенографической картины при нагревании хорошо сформированного кристаллического соединения $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ указывает на то, что эти три молекулы H_2O входят в координационное окружение атомов цезия, сохраняя колебательную индивидуальность.

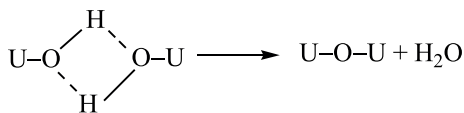
В ИК спектре образующейся при 150°C фазы $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ исчезают характеристичные для молекулярной H_2O полосы $\nu(\text{HO}-\text{H})$ при 3500–3650 cm^{-1} и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1624 cm^{-1} , но сохраняются полосы $\nu(\text{UO}-\text{H})$ при 3299 cm^{-1} и $\delta(\text{UOH})$ при 996 cm^{-1} . Наблюдаемая трансформация возможна, если в соединении $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержатся не индивидуальные молекулы H_2O , а эквивалентное им количество оксидных ($-\text{O}-$) и гидроксидных (OH) групп. В этом случае брут-

то-формула $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ должна соответствовать соединению $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8]$, в котором слои $[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8]^{8-}$ объединены в трехмерную решетку ионными формами атомов Cs и H-связями, образованными гидроксидными группами противоположащих слоев. Дальнейшее нагревание фазы $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8]$ приводит к конденсации гидроксигрупп (схема 2).

Удаление гидроксигрупп, участвующих в связывании слоев, приводит к нарушению дальнего порядка и к полной аморфизации твердой фазы с образованием сложных оксидов $[\text{Cs}_2\text{O} \cdot 6\text{UO}_3]_{\text{аморф}}$ (рис. 2, схема 1). Этому процессу соответствуют последние два эндоэффекта на кривой ДТА при 204 и 250°C. Они сопровождаются убылью массы, эквивалентной одной и трем молекулам воды соответственно (схема 1).

Таким образом, синтезированное нами соединение с учетом содержащихся в нем функциональных групп представляет собой уранат цезия $\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, его кристаллическая решетка имеет слоистое строение. Катионные формы цезия и молекулы H_2O расположены между слоями $[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8]^{8-}$ и вместе с уран-гидроксидными группами осуществляют их связывание. Вода в уранате цезия $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ находится в трех различных состояниях. Наиболее легко удаляемая H_2O в молекулярной форме сохраняет колебательную индивидуальность и удерживается в структуре ураната $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ за счет H-связей, выполняя функцию компенсатора заряда слоя. Другая разновидность молекул H_2O также сохраняет колебательную индивидуальность и удерживается в структуре ураната $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ за счет координационных связей $\text{Cs} \leftarrow \text{OH}_2$, выполняя функцию компенсатора координационной емкости катионных форм цезия. Удаление этих молекул воды происходит при более высокой температуре и приводит к разрушению кристаллической решетки исходного соединения с образованием аморфной фазы $\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8]$. Последние по температуре удаления 4 молекулы воды входят в состав ураната цезия в виде эквивалентного количества оксидных ($-\text{O}-$) и гидроксидных (OH) групп, которые принимают участие в образовании сети водородных связей.

Схема 2.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ исследуемого соединения проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-900 HS Shimadzu. Массовую долю воды определяли весовым методом, прокаливая исследуемые образцы при 600°C в течение 2 ч. Кристаллографическую индивидуальность и рентгенографические характеристики образцов определяли на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu). Функциональный состав соединений устанавливали по ИК спектрам, полученным на приборе FTIR-8400 (Shimadzu). Дегидратацию исследовали методом сканирующей калориметрии на приборе Labsys Seteram. Для синтеза использовали реактивы квалификации ХЧ.

Полиуронат цезия гидрат
 $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза использовали оксид урана(VI) в форме скупита $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ [16]. Навеску скупита массой 0.5 г и 100 мл 0.5 М. водного раствора нитрата цезия при pH 10 (CsOH) помещали в тefлоновую ампулу, реакционную смесь нагревали в герметичном стальном автоклаве при 100°C две недели. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали охлажденной дистиллированной водой и сушили в холодильной камере при 10°C до постоянной массы. Выход >90%. Понижение температуры синтеза ниже 100°C, уменьшение pH реакционной смеси до 6 и ниже, сокращение продолжительности синтеза приводит к уменьшению выхода продукта реакции. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, соответствующие брутто-формуле $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, приведены в табл. 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00096).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Egmond A.B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1649. doi 10.1016/0022-1902(76)80653-7
2. *Kim J-G., Jang E., Park Y-S., Ha Y-K. and Song K.* // Asian J. Chem. 2013. Vol. 25. P. 7034. doi 10.14233/ajchem.2013.12
3. *Cordfunke E.H.P., Van Egmond A.B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 1433. doi 10.1016/0022-1902(75)80785-8
4. *Morrison G., Read C.M., Smith M.D., zur Loye H.C.* // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. N 9. P. 1968. doi 10.1039/c4ce02430c
5. *Van Egmond A.B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 2105. doi 10.1016/0022-1902(76)80477-0
6. *Ковба Л.М., Инполитова Е.А., Симанов Ю.П., Спицын В.И.* // ЖФХ. 1961. Т. 35. № 4. С. 719.
7. *Van Egmond A.B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1645. doi 10.1016/0022-1902(76)80652-5
8. *Van den Berghe S., Verwerft M., Laval J.P., Gaudreau B., Allen P.G. Van Wyngarden A.* // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 66. P. 320. doi 10.1006/jssc.2002.9594
9. *Van Egmond A.B., Cordfunke E.H.P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 2245. doi 10.1016/0022-1902(76)80203-5
10. *Hill F.C., Burns P.C.* // Can. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1283.
11. *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. 1369. doi 10.1134/S0036023615110029
12. *Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Абражеев Р.В., Кострова Е.Л.* // Неорг. матер. 2017. Т. 53. № 8. С. 829. doi 10.7868/S0002337X17080073; *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Abrazheev R.V., Kostrova E.L.* // Inorg. Mater. 2017. Vol. 53. N 8. P. 816. doi 10.1134/S0020168517080131
13. *Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Бахметьев М.О., Елипашева Е.В., Лелет М.И., Чаплиева К.А.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1245. doi 10.1134/S0044460X19080134; *Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Bakhmetiev M.O., Elipasheva E.V., Lelet M.I., Chaplieva K.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 8. P. 1630. doi 10.1134/S1070363219080139
14. *Bagnall K.W., Wakerley M.W.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 329.
15. *Володько М.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С.* Ураниловые соединения. Минск: БГУ, 1981. Т. 1. 431 с.
16. *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, Structure and Properties of Cesium Polyuranate

$[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O. V. Nipruk*, K. A. Klinshova, G. N. Chernorukov, M. O. Bakhmetev, and M. D. Nazmutdinov

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

**e-mail: nipruk@yandex.ru*

Received October 29, 2020; revised November 10, 2020; accepted November 17, 2020

Cesium uranate $[\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{O})_3][(\text{UO}_2)_6\text{O}_3(\text{OH})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was obtained by reacting hydrated uranium(VI) oxide $\text{UO}_3 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ with an aqueous solution of cesium nitrate under hydrothermal conditions at 100°C for two weeks. Composition and structure of the obtained compound was determined by the chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction, and differential thermal analysis. Its dehydration and thermal decomposition were studied.

Keywords: cesium hexauranate, X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermal analysis