

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СОСТАВА $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm), $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) И $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

© 2021 г. Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук\*, К. А. Клиньшова,  
Г. Н. Черноруков, О. Н. Тумаева

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

Получена 23.10.2019, после доработки 13.12.2019, принята к публикации 18.12.2019

Взаимодействием синтетического скупита  $\text{UO}_3\cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$  с водными растворами нитратов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в гидротермальных условиях при температуре 200°C и различной кислотности реакционной среды получено 17 неизвестных ранее индивидуальных кристаллических соединений состава  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm),  $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy),  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$  (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Методами химического анализа, рентгенографии, ИК спектроскопии и термографии установлен их состав и строение, изучены процессы дегидратации и термораспада. Показано влияние радиусов и электронного строения атомов на состав и строение полученных соединений.

**Ключевые слова:** уранаты, редкоземельные элементы, синтез, рентгенография, ИК спектроскопия, термография.

**DOI:** 10.31857/S0033831121020027

## ВВЕДЕНИЕ

Уранаты редкоземельных элементов являются хорошей экспериментальной базой для установления факторов, определяющих возможность синтеза соединений заданного состава и строения. Среди таких факторов можно выделить размерные параметры атомов редкоземельных элементов в виде их радиусов, а также вид валентных электронов ( $6s^25d^14f^n$ ) и вакантных электронных орбиталей типа  $6p^65d^n$ . Для оценки вклада этих факторов при формировании индивидуальных соединений ранее в условиях гидротермального синтеза были получены уранаты щелочных элементов от лития до цезия [1–5]. При этом было установлено, что при полном подобии вида валентных  $s$ -электронов и вакантных электронных  $p$ - и  $d$ -орбиталей щелочных элементов

синтезированные уранаты имеют различный состав и строение. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых различий был назван весьма широкий диапазон значений ионных радиусов (могут быть рассмотрены системы других радиусов), которые изменяются от  $r_{\text{ион}} = 0.68 \text{ \AA}$  для Li до  $r_{\text{ион}} = 1.65 \text{ \AA}$  для Cs, определяя тем самым различную форму координационных полиэдров  $M(\text{I})$ .

Наряду с этим в работах [6–8] на примере ряда уранатов  $3d$ -переходных элементов Mn, Co, Ni, Cu, Zn в степени окисления +2 было установлено, что близость значений ионных радиусов, лежащих в диапазоне 0.74–0.91 Å, соответствующем октаэдрической координации, является главной причиной, определяющей полное подобие в составе и строении уранатов  $3d$ -переходных элементов. Известны и другие работы [9–11], в которых показано,

что фактором, определяющим подобие в составе и строении уранатов, являются геометрические размеры атомов структурообразующих элементов, а подобие в их электронном строении носит вторичный характер.

Для редкоземельных элементов, включая La и Ln, характерно одинаково направленное действие фактора подобия их внешних валентных  $6s^25d^1$  электронов и фактора близости размерных параметров ( $r_{Ln^{3+}}$ ), определяющих форму координационных полиэдров РЗЭ. Однако эффект лантанидного сжатия приводит к уменьшению ионных радиусов от 1.03 Å для La до 0.80 Å для Lu. Различие в радиусах первого и последнего лантанида достигает 22%, и это может проявляться в составе и строении исследуемых уранатов.

Уранаты РЗЭ могут быть отнесены к числу соединений, которые будут иметь важное практическое значение. Значительная часть редких земель является продуктами деления урана и в весомых количествах содержится в радиоактивных отходах – продуктах топливного ядерного цикла. Такие отходы могут служить источником промышленного получения РЗЭ. Информация об уранатах РЗЭ необходима при реализации различных разделительных схем в процессах переработки урансодержащих радиоактивных отходов. Сведения о соединениях урана(VI) и РЗЭ важны для понимания химизма процессов формирования и последующей трансформации природных соединений урана в минеральные образования вторичного происхождения, поскольку такие процессы протекают и в настоящее время в связи с использованием значительного количества уранового сырья в современных ядерных технологиях. Несмотря на большую научную и практическую значимость исследованию уранатов редкоземельных элементов посвящено ограниченное число публикаций, включающих синтез, изучение кристаллографических и термических свойств безводных соединений состава  $Ln_6UO_{12}$  (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) [12–19]. Информация о кристаллогидратах уранатов редкоземельных элементов в литературе до проведения наших исследований полностью отсутствовала.

В нижеследующем сообщении представлены методики синтеза уранатов РЗЭ от La до Lu, изу-

чен их состав и строение, исследованы состояние и роль  $H_2O$  в формировании структуры, установлены границы размерных параметров атомов РЗЭ ( $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$ ), величины которых лимитируют возможность образования уранатов заданного состава и строения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений  $LnU_3O_{10.5} \cdot 6H_2O$  (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm),  $LnU_6O_{19.5} \cdot 10H_2O$  (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb),  $LnU_2O_{7.5}$  (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) использовали аналогичный набор реагентов, включающий синтетический аналог минерала скупита  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  [20] и нитраты редкоземельных элементов. Синтез триуранатов проводили при  $pH < 3$ , гексауранатов – при  $pH 3–6.5$ , диуранатов – при  $pH > 6.5$ . Для этого в тefлоновую ампулу помещали 500 мг  $UO_3 \cdot 2.25H_2O$  и заливали 100 мл 0.5 моль/л раствора Ln(III). Кислотность реакционной смеси регулировали способом приготовления раствора редкоземельного элемента. Значение  $pH \approx 3$  создавали растворением  $Ln(NO_3)_3$  (х.ч.) в воде. Для создания  $pH > 3$  оксид  $Ln_2O_3$  заливали эквивалентным количеством азотной кислоты, выдерживали в течение нескольких часов до установления необходимого значения  $pH$ , затем полученный раствор отделяли от нерастворившегося осадка фильтрованием. Реакционную смесь переносили в тefлоновую ампулу, которую затем помещали в стальной автоклав и выдерживали при  $200^\circ C$  в течение 10 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Концентрацию урана в полученных образцах определяли фотометрически по реакции с арсенатом III ( $\lambda_{max} = 650$  нм,  $pH 3$ ) после их растворения в серной кислоте [21]. Редкоземельные элементы в водных растворах определяли фотометрическим титрованием  $10^{-3}$  моль/л раствором трилона Б в присутствии ксиленолового оранжевого. Точку эквивалентности находили графически по пересечению линейных участков кривых фотометрического титрования [22]. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре UV-1650 (Shimadzu). Массовую долю  $H_2O$  во всех образцах определяли весовым методом после их прокаливания при  $600^\circ C$  в течение 2 ч. Рентгенографические характеристики образцов измеряли на дифрактоме-

**Таблица 1.** Результаты химического анализа уранатов редкоземельных элементов

| Соединение   | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас % |         | UO <sub>3</sub> , мас % |         | H <sub>2</sub> O, мас % |         | $r_{Ln^{3+}}$ , Å | $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$ |
|--|--|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------|--------------------------|
|  | вычислено                              | найдено | вычислено               | найдено | вычислено               | найдено |                   |                          |
| LaU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 14.4                                   | 14.3    | 76.0                    | 75.9    | 9.6                     | 9.5     | 1.04              | 0.76                     |
| CeU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 14.5                                   | 14.4    | 75.9                    | 75.9    | 9.6                     | 9.5     | 1.02              | 0.75                     |
| PrU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 14.6                                   | 14.5    | 75.9                    | 75.8    | 9.6                     | 9.5     | 1.00              | 0.74                     |
| NdU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 14.8                                   | 14.5    | 75.7                    | 75.6    | 9.5                     | 9.4     | 0.99              | 0.73                     |
| NdU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 8.2                                    | 8.1     | 83.1                    | 83.0    | 8.7                     | 8.7     |                   |                          |
| SmU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 15.3                                   | 15.2    | 75.2                    | 75.1    | 9.5                     | 9.4     | 0.97              | 0.71                     |
| SmU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 8.4                                    | 8.4     | 82.9                    | 82.8    | 8.7                     | 8.7     |                   |                          |
| EuU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 8.5                                    | 8.4     | 82.8                    | 82.7    | 8.7                     | 8.6     | 0.95              | 0.70                     |
| GdU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 8.7                                    | 8.7     | 82.6                    | 82.5    | 8.7                     | 8.6     | 0.94              | 0.69                     |
| TbU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 8.8                                    | 8.7     | 82.5                    | 82.5    | 8.7                     | 8.5     | 0.89              | 0.65                     |
| DyU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 9.0                                    | 8.9     | 82.4                    | 82.3    | 8.7                     | 8.6     | 0.88              | 0.64                     |
| DyU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 24.6                                   | 24.5    | 75.4                    | 75.3    | –                       | –       |                   |                          |
| HoU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 24.8                                   | 24.7    | 75.2                    | 75.1    | –                       | –       | 0.86              | 0.63                     |
| ErU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 25.1                                   | 25.0    | 74.9                    | 74.8    | –                       | –       | 0.85              | 0.62                     |
| TmU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 25.2                                   | 25.1    | 74.8                    | 74.7    | –                       | –       | 0.85              | 0.62                     |
| YbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 25.6                                   | 25.6    | 74.4                    | 74.3    | –                       | –       | 0.81              | 0.60                     |
| LuU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 25.8                                   | 25.7    | 74.2                    | 74.1    | –                       | –       | 0.80              | 0.59                     |

тре XRD-6000 (Shimadzu). Функциональный состав уранатов определяли с помощью ИК спектрометра FTIR-8400s (Shimadzu). Термическую устойчивость изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Labsis фирмы Setaram.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты химического анализа уранатов РЗЭ. Здесь же представлены значения ионных радиусов РЗЭ по Белову и Бокио для координационного числа 6, а также отношения  $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$ , которые могут быть использованы для ориентировочной оценки наиболее вероятной формы металл-кислородных координационных полиэдров РЗЭ в составе исследуемых уранатов.

В соответствии с представленными в табл. 1 результатами следует ожидать получения трех групп уранатов РЗЭ. К первой группе могут быть отнесены формульные аналоги состава LnU<sub>3</sub>O<sub>10.5</sub>·6H<sub>2</sub>O. Эта группа включает уранаты от лантана до самария. Для РЗЭ, расположенных в периодической системе после самария, получить представителей данной группы не удалось. Наиболее вероятной

причиной формульной аналогии среди уранатов La, Ce, Pr, Nd, Sm следует считать близость ионных радиусов La, Ce, Pr, Nd, Sm в границах от 1.03 Å для La до 0.97 Å для Sm, что характерно для семерной и более высокой координации [23] в структуре кислородных полиэдров РЗЭ.

Вторая группа уранатов имеет состав LnU<sub>6</sub>O<sub>19.5</sub>·10H<sub>2</sub>O и включает производные Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, она частично перекрывается с первой группой. Перекрывание первой и второй группы уранатов может быть обусловлено практически совпадающим интервалом  $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$ , объединяющим их координационные возможности. Соединения второй группы могут быть синтезированы только в слабокислых растворах при pH 3–6.5. В более кислой среде (pH < 3) образуются уранаты, принадлежащие первой группе.

Третья группа уранатов РЗЭ состава LnU<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> объединяет производные Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Она может быть синтезирована при pH > 6.5 и применительно к данному ряду РЗЭ не может быть получена в виде соединений иного состава и строения.

Влияние кислотности среды на состав образующихся соединений является следствием сложных

Таблица 2. Рентгенографические характеристики уранатов РЗЭ

| LnU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| La   |              | Ce           |              | Pr           |              | Nd           |              | Sm           |              |              |              |
| <i>d</i> , Å   | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % |              |              |
| 7.047  | 49           | 7.081        | 51           | 7.036        | 48           | 7.025        | 49           | 7.047        | 47           |              |              |
| 6.018  | 20           | 6.059        | 19           | 6.115        | 21           | 5.961        | 19           | 6.009        | 18           |              |              |
| 3.476  | 96           | 3.493        | 95           | 3.491        | 91           | 3.472        | 87           | 3.474        | 96           |              |              |
| 3.115  | 100          | 3.127        | 100          | 3.110        | 100          | 3.114        | 100          | 3.106        | 100          |              |              |
| 2.765  | 19           | 2.768        | 18           | 2.767        | 16           | 2.756        | 11           | 2.755        | 15           |              |              |
| 2.475  | 23           | 2.475        | 21           | 2.438        | 21           | 2.463        | 19           | 2.463        | 18           |              |              |
| 2.455  | 24           | 2.438        | 25           | 2.349        | 27           | 2.348        | 28           | 2.348        | 30           |              |              |
| 2.278  | 22           | 2.281        | 12           | 2.273        | 14           | 2.275        | 9            | 2.275        | 15           |              |              |
| 2.168  | 16           | 2.167        | 14           | 2.165        | 11           | 2.166        | 10           | 2.155        | 9            |              |              |
| 2.001  | 33           | 2.003        | 33           | 2.004        | 34           | 2.001        | 19           | 2.001        | 19           |              |              |
| 1.919  | 33           | 1.938        | 29           | 1.921        | 31           | 1.931        | 28           | 1.931        | 22           |              |              |
| 1.883  | 12           | 1.894        | 13           | 1.905        | 18           | 1.883        | 9            | 1.881        | 11           |              |              |
| LnU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
| Nd   |              | Sm           |              | Eu           |              | Gd           |              | Tb           |              | Dy           |              |
| <i>d</i> , Å   | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % |
| 7.510  | 60           | 7.492        | 70           | 7.453        | 83           | 7.439        | 86           | 7.435        | 70           | 7.431        | 65           |
| 6.405  | 3            | 6.323        | 4            | 6.345        | 3            | 6.329        | 5            | 6.326        | 4            | 6.335        | 3            |
| 6.106  | 5            | 6.125        | 6            | 6.036        | 3            | 6.044        | 5            | 6.050        | 5            | 6.057        | 4            |
| 5.595  | 8            | 5.618        | 6            | 5.582        | 8            | 5.571        | 5            | 5.578        | 7            | 5.575        | 7            |
| 4.606  | 10           | 4.595        | 12           | 4.578        | 10           | 4.567        | 13           | 4.563        | 10           | 4.559        | 10           |
| 4.387  | 9            | 4.364        | 9            | 4.354        | 7            | 4.350        | 8            | 4.349        | 8            | 4.352        | 7            |
| 3.824  | 5            | 3.834        | 4            | 3.819        | 4            | 3.818        | 5            | 3.816        | 5            | 3.811        | 5            |
| 3.734  | 25           | 3.719        | 25           | 3.707        | 29           | 3.707        | 29           | 3.698        | 27           | 3.693        | 26           |
| 3.566  | 10           | 3.552        | 11           | 3.539        | 13           | 3.534        | 12           | 3.544        | 12           | 3.531        | 13           |
| 3.477  | 85           | 3.476        | 77           | 3.469        | 75           | 3.467        | 78           | 3.453        | 85           | 3.469        | 86           |
| 3.395  | 32           | 3.395        | 30           | 3.386        | 29           | 3.386        | 31           | 3.387        | 32           | 3.388        | 33           |
| 3.344  | 4            | 3.353        | 11           | 3.341        | 13           | 3.336        | 12           | 3.340        | 11           | 3.341        | 12           |
| 3.154  | 100          | 3.150        | 100          | 3.143        | 100          | 3.141        | 100          | 3.142        | 100          | 3.143        | 100          |
| 2.890  | 6            | 2.877        | 12           | 2.870        | 13           | 2.867        | 13           | 2.869        | 14           | 2.873        | 14           |
| 2.860  | 15           | 2.848        | 19           | 2.843        | 19           | 2.842        | 22           | 2.839        | 20           | 2.838        | 22           |
| 2.540  | 29           | 2.534        | 34           | 2.530        | 28           | 2.527        | 31           | 2.526        | 31           | 2.525        | 30           |
| 2.492  | 14           | 2.484        | 17           | 2.476        | 14           | 2.475        | 17           | 2.472        | 17           | 2.471        | 17           |
| 2.246  | 19           | 2.246        | 14           | 2.242        | 15           | 2.241        | 13           | 2.243        | 16           | 2.243        | 17           |
| 2.065  | 6            | 2.062        | 8            | 2.060        | 6            | 2.058        | 6            | 2.059        | 9            | 2.060        | 10           |
| 1.991  | 45           | 1.989        | 46           | 1.987        | 36           | 1.986        | 37           | 1.986        | 45           | 1.986        | 48           |
| 1.937  | 18           | 1.936        | 17           | 1.935        | 14           | 1.933        | 13           | 1.933        | 20           | 1.933        | 21           |
| 1.928  | 19           | 1.922        | 21           | 1.924        | 14           | 1.912        | 16           | 1.911        | 18           | 1.907        | 19           |
| 1.861  | 18           | 1.859        | 23           | 1.857        | 15           | 1.856        | 18           | 1.856        | 25           | 1.857        | 26           |

Таблица 2. (Продолжение)

| LnU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub> |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Dy                                |              | Ho           |              | Er           |              | Tm           |              | Yb           |              | Lu           |              |
| <i>d</i> , Å                      | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % | <i>d</i> , Å | <i>I</i> , % |
| 4.169                             | 36           | 4.156        | 33           | 4.152        | 33           | 4.133        | 31           | 4.128        | 39           | 4.099        | 36           |
| 3.515                             | 6            | 3.537        | 8            | 3.531        | 6            | 3.529        | 7            | 3.485        | 8            | 3.489        | 8            |
| 3.437                             | 100          | 3.437        | 100          | 3.436        | 100          | 3.432        | 100          | 3.430        | 100          | 3.429        | 100          |
| 3.180                             | 19           | 3.184        | 23           | 3.181        | 21           | 3.188        | 18           | 3.185        | 19           | 3.183        | 12           |
| 2.856                             | 6            | 3.845        | 9            | 2.857        | 8            | 2.855        | 6            | 2.855        | 8            | 2.860        | 7            |
| 2.649                             | 59           | 2.650        | 50           | 2.637        | 51           | 2.635        | 53           | 2.630        | 58           | 2.629        | 56           |
| 2.085                             | 6            | 2.077        | 7            | 2.067        | 8            | 2.063        | 5            | 2.059        | 8            | 2.057        | 6            |
| 1.987                             | 12           | 1.984        | 14           | 1.991        | 14           | 1.981        | 13           | 1.977        | 12           | 1.971        | 16           |
| 1.963                             | 9            | 1.934        | 6            | 1.936        | 6            | 1.931        | 7            | 1.929        | 7            | 1.929        | 8            |

гетерогенных равновесий с участием различных ионных и молекулярных форм урана(VI) в растворе. Ранее в статьях [24–27] на примере уранофосфатов, ураноарсенатов, уранованадатов, ураносиликатов и ураногерманатов было показано, что химическое состояние U(VI) в растворах его солей в значительной степени зависит от кислотности реакционной среды. Так, в приведенной на рис. 1 диаграмме, рассчитанной по методике, изложенной в работах [25, 26], показано, что в нитратных растворах при  $\text{pH} \leq 3$  практически весь уран(VI) находится в виде уранильных групп  $\text{UO}_2^{8+}$ , а заряд всех ионных форм урана(VI) имеет положительное значение. В менее кислых средах при  $3 < \text{pH} < 6.5$  заряд ионных и молекулярных форм U(VI) уменьшается до нулевых и даже отрицательных значений. В слабощелочных и

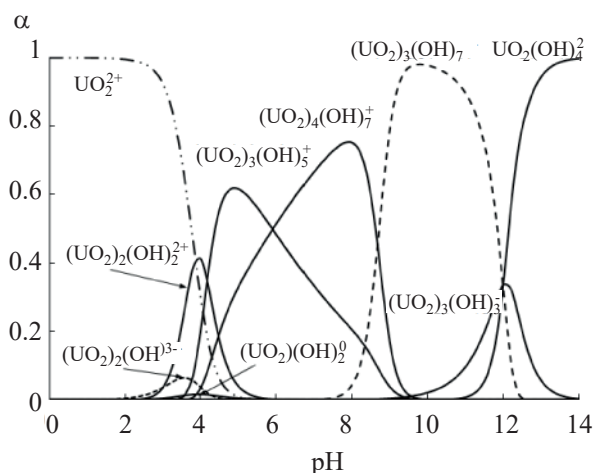


Рис. 1. Диаграмма состояния U(VI) в водных растворах ( $C_U = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $\alpha$  – мольная доля соответствующей формы).

даже щелочных средах конверсия U(VI) продолжается и приводит к образованию в растворах лишь анионных форм урана, исключая участие уранильных функциональных групп в реакции синтеза.

Для установления причин, определяющих возможность отнесения уранатов РЗЭ к группам формульных аналогов, рассмотрим особенности их строения.

Приведенные в табл. 2 и на рис. 2 результаты рентгенофазового анализа показывают, что все принадлежащие первой группе уранаты La, Ce, Pr, Nd,

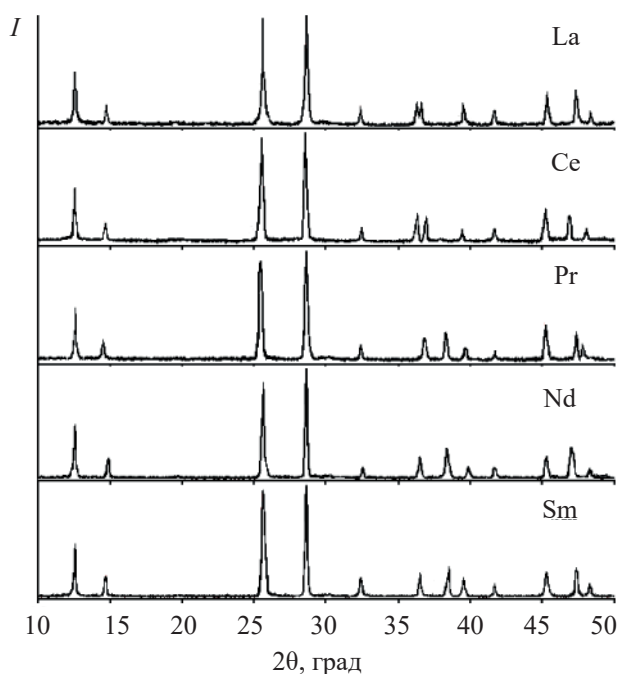


Рис. 2. Рентгенограммы соединений  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Sm состава  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  являются кристаллографически подобными соединениями. Каждому из них соответствует сходный по положению на оси  $2\theta$  и относительной интенсивности максимумов отражения набор межплоскостных расстояний с индексами  $hkl$ . Это позволяет считать, что уранаты данной группы являются полными кристаллографическими аналогами.

На каждой из представленных на рис. 2 дифрактограмм в области малых углов  $2\theta$  присутствуют весьма интенсивные максимумы отражения, свидетельствующие о слоистом характере структуры. Ниже при анализе данных ИК спектроскопии и термографии будет показано, что слои вида  $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_{4.5}]_{2\infty}^{\delta-}$  или  $[\text{U}_3\text{O}_{10.5}]_{2\infty}^{\delta-}$  содержат только полиэдры урана, которые объединены в трехмерную решетку катионными формами межслоевых атомов  $\text{Ln}^{\delta+}$  в форме координационных полиэдров  $\text{LnO}_n$ . В качестве многочисленных примеров такого типа структуры в соединениях U(VI) можно привести скупит [20], фосфаты [28], арсенаты [29] и др [30].

Для оценки функционального состава и специфики строения соединений  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  было выполнено ИК спектроскопическое исследование. Все представленные в табл. 3 спектральные данные, относящиеся к соединениям  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , достаточно просты и характеристичны. Они содержат три группы колебательных частот. Среди них колебания уранильного фрагмента  $\text{UO}_2^{\delta+}$ , представлены в спектре только одной интенсивной полосой  $\nu_{\text{as}}$  в интервале  $865\text{--}874\text{ см}^{-1}$ , что может являться следствием его линейности и равноплечности. Наличие в спектре колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$  подтверждает, что уран в соединениях  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проявляет степень окисления +6.

Колебания  $\text{H}_2\text{O}$  в спектрах триуранатов представлены полосами  $\delta(\text{HOH})$  в области  $1612\text{--}1617\text{ см}^{-1}$  и интегральными полосами  $\nu(\text{HO-H})$  с максимумами в области  $3380\text{--}3388\text{ см}^{-1}$  без разделения на  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$ . Некоторое смещение полосы  $\delta(\text{HOH})$  в коротковолновую область и отсутствие разделения  $\nu(\text{HO-H})$  на  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  является следствием участия  $\text{H}_2\text{O}$  в образовании Н-связей. Для установления механизма дегидратации триуранатов РЗЭ и оценки места  $\text{H}_2\text{O}$  в их структуре было выполнено термографическое исследование. На рис. 3 приведена термограмма  $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Термограммы триуранатов Ce, Pr, Nd, Sm незначительно отличаются температурами

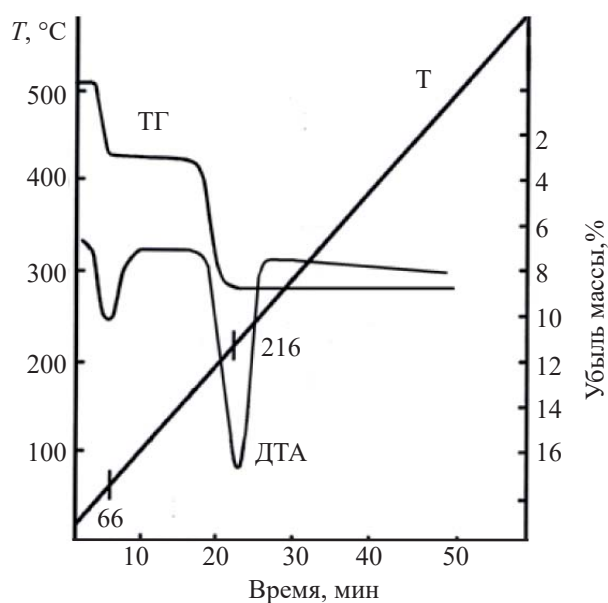


Рис. 3. Термограмма соединения  $\text{LaU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

дегидратации в сторону их увеличения от производных La к производному Sm. Удаление 2 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на формульную единицу соединения проходит одностадийно в соответствии с первым эндозэффектом на кривой ДТА при  $66^\circ\text{C}$  без изменения дифрактограмм. Такое поведение при дегидратации в совокупности с данными ИК спектроскопии свидетельствует о том, что 2 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  сохраняют колебательную индивидуальность, не занимают в структуре соединений самостоятельных кристаллографических позиций, не входят в координационное окружение РЗЭ, выполняют функцию компенсации заряда слоя и удерживаются в структуре слабыми Н-связями. Последующие 4 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образуют координационное окружение РЗЭ, удерживаются в структуре координационными связями РЗЭ–О и занимают самостоятельные кристаллографические позиции. Их удаление вызывает координационную ненасыщенность РЗЭ и, как следствие, разрушение кристаллической решетки триураната до аморфного состояния. Аморфные продукты термораспада в интервале  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  кристаллизуются с образованием полных кристаллографических аналогов состава  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}$ .

Рассмотрим далее гексауранаты состава  $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , где Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, отнесенные нами ко второй группе. Выше отмечалось, что три- и гексауранаты образуют две независимые группы индивидуальных кристаллических

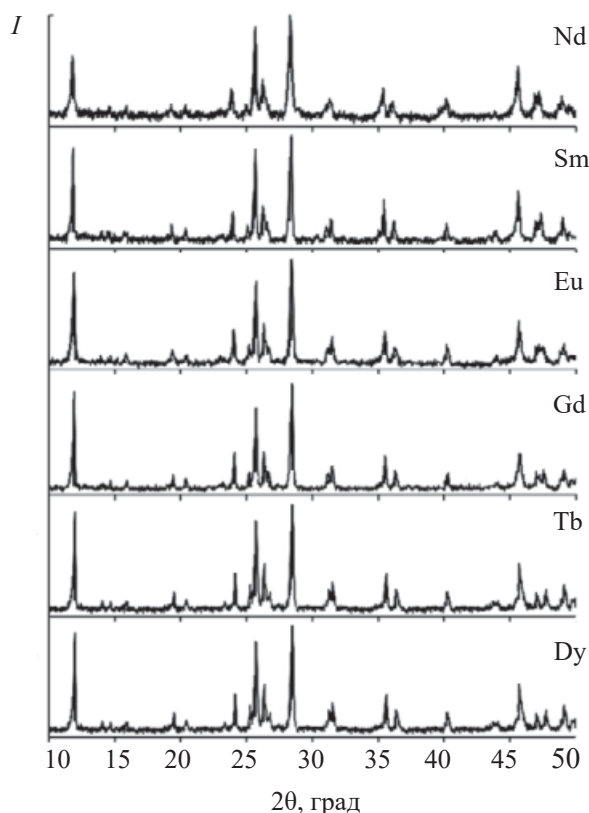


Рис. 4. Рентгенограммы соединений  $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

соединений при участии в синтезах одних и тех же представителей ряда РЗЭ. Этот результат получен за счет различной кислотности реакционной среды. Все представленные в табл. 1 соединения  $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) являются не только формульными, но и кристаллографическими аналогами. Рентгенограммы данных соединений содержат наборы максимумов отражения с близкими значениями  $2\theta$  и их относительными интенсивностями (табл. 2). На рис. 4 в качестве иллюстрации приведены дифрактограммы всех гексауранатов. Наличие интенсивных максимумов отражения в области малых углов  $2\theta$ , характерных для уранильных соединений, свидетельствует о формировании соединений со слоистым типом структуры.

Для оценки функционального состава гексауранатов РЗЭ было проведено ИК спектроскопическое исследование. В табл. 3 приведено отнесение частот. Каждый из спектров содержит одинаковое число близких по положению и относительной интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об аналогичном характере искажений коор-

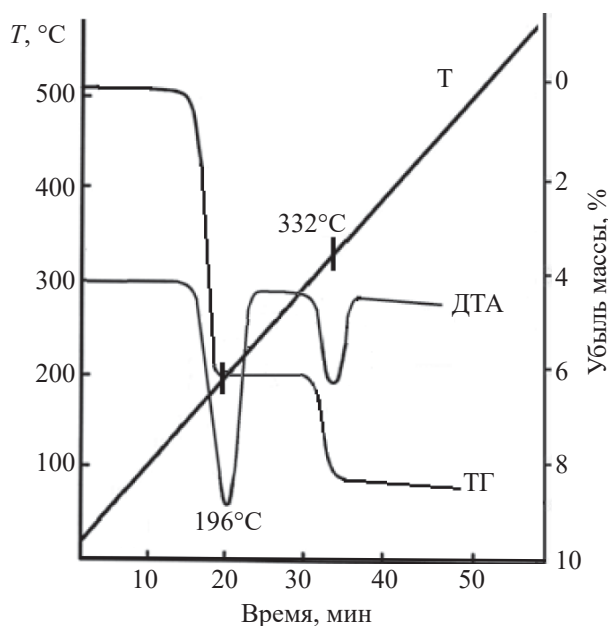


Рис. 5. Термограмма соединения  $\text{EuU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

динационных полиэдров U(VI), Ln и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В спектрах хорошо выражены три типа полос поглощения. Среди них колебания уранильного фрагмента  $\text{UO}_2^{\delta+}$ , колебания уран-гидроксидных групп UOH и колебания молекулярной  $\text{H}_2\text{O}$ . Колебания  $\nu(\text{UO}_2^{\delta+})$  разделены на составляющие  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$ , что указывает на нелинейную либо неравноплечную конфигурацию уранильного фрагмента  $\text{UO}_2^{\delta+}$ . При этом для всех гексауранатов положение полос  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  хорошо согласуется с математической моделью  $\nu_{\text{s}} = 0.912\nu_{\text{as}} - 1.04$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), предложенной в работе [31]. Полоса  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в спектре каждого гексаураната смещена в коротковолновую область и находится в интервале  $1613\text{--}1620$   $\text{cm}^{-1}$ , что, как отмечалось выше, является характерным признаком участия  $\text{H}_2\text{O}$  в образовании H-связей при сохранении молекулярной индивидуальности воды. По этой же причине колебания  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  представлены в спектрах интегральными полосами с максимумами в области  $3471\text{--}3475$   $\text{cm}^{-1}$  наряду с полосами поглощения, относящимися к  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в молекулярной форме. В ИК спектрах присутствуют полосы в области  $3319\text{--}3326$   $\text{cm}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям групп  $\nu(\text{UO-H})$  в составе полиэдров урана. Соответствующие полосы  $\delta(\text{UOH})$  расположены при  $961\text{--}963$   $\text{cm}^{-1}$ . Это весьма низкие, но вполне вероятные полосы поглощения при до-

Таблица 3. Отнесение полос в ИК спектрах уранатов РЗЭ

| Соединение   | Волновое число, см <sup>-1</sup> |                           |                      |                    |                              |                           |
|--|----------------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|
|  | $\nu_{as}(\text{UO}_2^{2+})$     | $\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$ | $\delta(\text{UOH})$ | $\nu(\text{UO-H})$ | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |
| LaU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 865 с                            | –                         | –                    | –                  | 1615 с                       | 3388 с                    |
| CeU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 874 с                            | –                         | –                    | –                  | 1616 с                       | 3379 с                    |
| PrU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 864 с                            | –                         | –                    | –                  | 1614 с                       | 3378 с                    |
| NdU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 870 с                            | –                         | –                    | –                  | 1617 с                       | 3376 с                    |
| SmU <sub>3</sub> O <sub>10.5</sub> ·6H <sub>2</sub> O  | 868 с                            | –                         | –                    | –                  | 1612 с                       | 3380 с                    |
| NdU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 914 с                            | 827 ср                    | 962 сл               | 3320 пл            | 1613 с                       | 3473 с                    |
| SmU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 914 с                            | 825 ср                    | 963 сл               | 3319 пл            | 1620 с                       | 3475 с                    |
| EuU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 909 с                            | 824 ср                    | 962 сл               | 3320 пл            | 1613 с                       | 3475 с                    |
| GdU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 907 с                            | 826 ср                    | 963 сл               | 3322 пл            | 1615 с                       | 3472 с                    |
| TbU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 906 с                            | 824 ср                    | 962 сл               | 3324 пл            | 1617 с                       | 3472 с                    |
| DyU <sub>6</sub> O <sub>19.5</sub> ·10H <sub>2</sub> O | 905 с                            | 825 ср                    | 961 сл               | 3326 пл            | 1614 с                       | 3471 с                    |
| DyU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 871 с                            | –                         | –                    | –                  | –                            | –                         |
| HoU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 869 с                            | –                         | –                    | –                  | –                            | –                         |
| ErU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 871 с                            | –                         | –                    | –                  | –                            | –                         |
| TmU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 868 с                            | –                         | –                    | –                  | –                            | –                         |
| YbU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 870 с                            | –                         | –                    | –                  | –                            | –                         |
| LuU <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub>                      | 871 с                            | –                         | –                    | –                  | –                            | –                         |

статочной большой приведенной массе колебательного фрагмента UOH.

Для оценки состояния и роли H<sub>2</sub>O в формировании структуры LnU<sub>6</sub>O<sub>19.5</sub>·10H<sub>2</sub>O было проведено термографическое исследование в сочетании с методом рентгенографии и ИК спектроскопии. Термограммы гексауранатов Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Dy в целом аналогичны и отличаются лишь температурами дегидратации, которые незначительно увеличиваются от Nd к Dy. Процесс дегидратации протекает в два этапа (кривая ТГ, рис. 5). Первый эффект на кривой ДТА наблюдается при 190–206°C и соответствует удалению 7 из 10 молекул H<sub>2</sub>O на формульную единицу гексаураната и образованию фазы LnU<sub>6</sub>O<sub>19.5</sub>·3H<sub>2</sub>O. Удаление воды на первом этапе дегидратации приводит к уширению дифракционных максимумов отражения и уменьшению их интенсивности (рис. 6). Это может указывать на то, что молекулы H<sub>2</sub>O удерживаются в структуре гексаураната не только за счет Н-связей, но и в результате участия в координационном окружении РЗЭ. В ИК спектрах продуктов дегидратации состава LnU<sub>6</sub>O<sub>19.5</sub>·3H<sub>2</sub>O исчезают полосы  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в интервале 3471–3475 см<sup>-1</sup> и полосы  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  при 1613–1620 см<sup>-1</sup>, но сохраняются полосы  $\nu(\text{UO-H})$  при 3319–3326 см<sup>-1</sup> и  $\delta(\text{UOH})$  при 961–963 см<sup>-1</sup>. Такой вид может иметь спектр, если в продукте дегидратации будут содержаться

не 3 молекулы H<sub>2</sub>O, а эквивалентное им количество гидроксидных групп в составе соединения Ln[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>4.5</sub>(OH)<sub>6</sub>]. Процесс полной дегидратации данных соединений завершается в интервале температур 302–332°C конденсацией гидроксидных групп и образованием аморфной смеси состава Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12UO<sub>3</sub>.

Рассмотрим далее соединения, отнесенные нами к третьей группе производных U(VI) и РЗЭ от Dy до Lu. Характерной особенностью этой группы соединений является близость ионных радиусов (табл. 1) РЗЭ от 0.88 до 0.80 Å. Соответствующее им отношение  $r_{\text{Ln}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$  лежит в узком диапазоне 0.64–0.59, характерном для шестерной координации. Следует отметить еще одну важную особенность соединений третьей группы. При осуществлении синтеза в гидротермальных условиях получаемые соединения являются безводными фазами. Это возможно, если U(VI) и Ln в соединении координационно насыщены и потребность в молекулах H<sub>2</sub>O как компенсаторе координационной емкости отсутствует.

В соответствии с представленными в табл. 1 результатами химического анализа все соединения имеют состав LnU<sub>2</sub>O<sub>7.5</sub> и являются формульными аналогами. Повторные синтезы всех соединений данной группы легко воспроизводимы, и для каж-



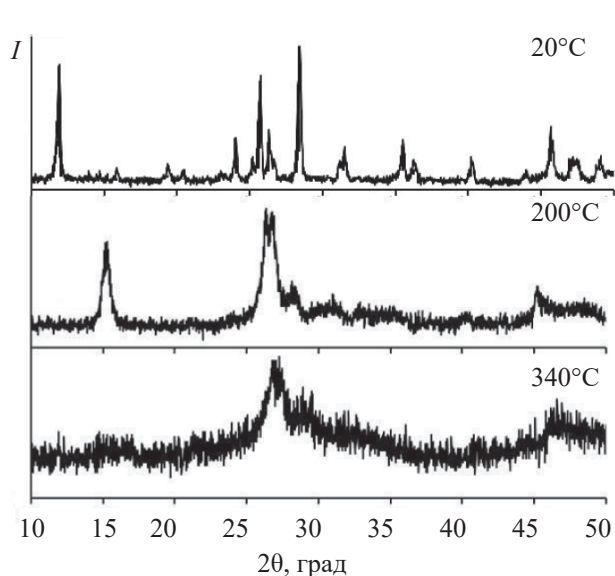


Рис. 6. Рентгенограммы  $\text{EuU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его дегидратации при 200 и 340°C.

дого из них характерны близкие значения межплоскостных расстояний и сопоставимые интенсивности приведенных в табл. 2 дифракционных максимумов. На рис. 7 представлена типичная для всех диуранатов РЗЭ дифрактограмма диураната гольмия. Судя по отсутствию на дифрактограмме данного соединения максимумов отражения в области малых углов  $2\theta$ , характерных для уранильных соединений, слоистый тип структуры диураната гольмия и других РЗЭ иттриевой группы не реализуется. Вместе с тем, в ИК спектре каждого соединения этой группы присутствует единственная полоса поглощения в интервале  $868\text{--}871\text{ см}^{-1}$ , соответствующая антисимметричному валентному колебанию  $\nu_{\text{as}}$  группы  $[\text{O}\cdots\text{U}\cdots\text{O}]^{\delta+}$  (табл. 3). В соответствии с литературными данными [32] полоса  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$  в уран-кислородном полиэдре с шестерной координацией U(VI) расположена в области  $935\text{--}940\text{ см}^{-1}$ . Семерная координация приводит к удлинению связей  $\text{U}\cdots\text{O}$  в уранильной группе и понижению волнового числа до  $900\text{--}915\text{ см}^{-1}$  [32]. Наблюдаемые нами значения  $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{\delta+})$  при  $868\text{--}871\text{ см}^{-1}$  в спектре диуранатов  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$  также является следствием удлинения связей  $\text{U}\cdots\text{O}$ . Это приводит к ослаблению роли уранильной группы в формировании слоистого типа структуры. На основании изложенного следует считать, что в соединениях  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$  реализуется не слоистый, а каркасный тип структуры. Для подтверждения

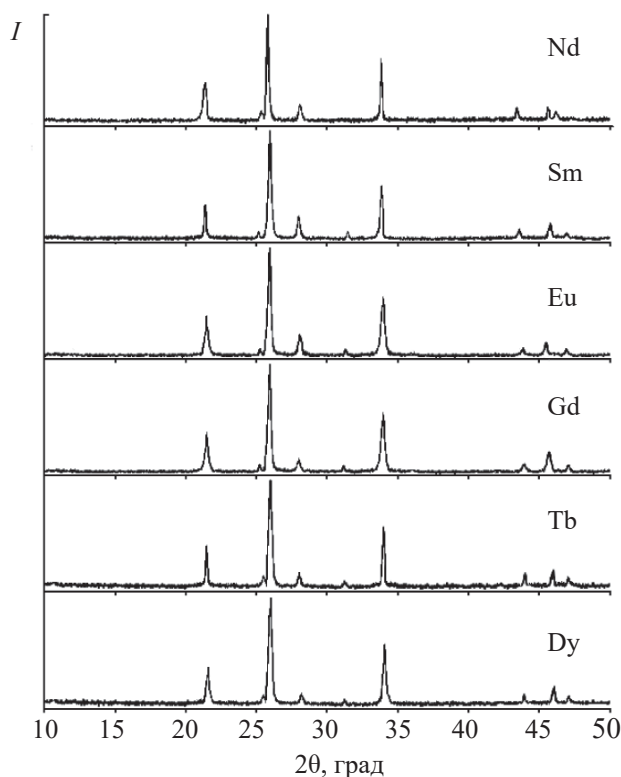


Рис. 7. Рентгенограммы соединений  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$ .

этого типа структуры  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$  нами выполнены высокотемпературные рентгеновские измерения в широком интервале температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ . В результате установлено, что каждое из исследуемых соединений проявляет высокую термическую устойчивость, а их рентгенограммы содержат полностью идентичные наборы дифракционных максимумов отражения до  $900^\circ\text{C}$  включительно. При температуре выше  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  происходит термораспад  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$  на кристаллические фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данном сообщении исследовано 17 неизвестных ранее соединений U(VI) и редкоземельных элементов. Взаимодействие урана(VI) с РЗЭ от La до Lu приводит к образованию трех групп различных по составу и строению индивидуальных кристаллических соединений. В каждой группе соединения состава  $\text{LnU}_3\text{O}_{10.5}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm),  $\text{LnU}_6\text{O}_{19.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ln – Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и  $\text{LnU}_2\text{O}_{7.5}$  (Ln – Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) являются полными формульными,

кристаллографическими и функциональными аналогами. Внутригрупповое подобие и межгрупповое различие в составе и строении уранатов РЗЭ является примером влияния на структуру соединений так называемого размерного фактора ( $r_{Ln^{3+}}/r_{O^{2-}}$ ), проявляющегося в РЗЭ в виде лантанидного сжатия. Уранаты РЗЭ могут быть использованы как формы химического связывания урана в природной среде и в различных технологических процессах в виде индивидуальных кристаллических соединений.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00096).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Арова М.И. // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 6. С. 707–709.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1306007X>
2. Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Абражеев Р.В., Кострова Е.Л. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 8. С. 829–833.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17080073>
3. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Кострова Е.Л., Черноруков Г.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 6. С. 494–497.
4. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Кострова Е.Л., Чаплиева К.А. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 417–419.
5. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Кострова Е.Л. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 11. С. 1452–1456.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15110021>
6. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Чаплиева К.А., Черноруков Г.Н. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 5. С. 551–556.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16050110>
7. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Князев А.В., Арова М.И., Чаплиева К.А. // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 1. С. 11–16.
8. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Чаплиева К.А., Черноруков Г.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 6. С. 490–493.
9. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Седелкина О.С. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 321–323.
10. Zhang Y., Aughterson R., Karatchevtseva I., Kong L., Tran T.T., Čejka Y., Aharonovich I., Lumpkin G.R. // New J. Chem. 2018. Vol. 42, N 15. P. 12386–12393.  
<https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
11. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В., Черноруков Г.Н., Абражеев Р.В., Чаплиева К.А. // ЖОХ. 2019. Т. 89, № 1. С. 81–86.  
<https://doi.org/10.1134/S0044460X1901013X>
12. Hrudananda Jena, Asuvathraman R., Govindan Kutty K.V. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 280. P. 312–317.
13. Krishnaiah M.V., Seenivasan G., Srirama Murti P., Mathews C.K. // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 306. P. 10–14.
14. Venkata Krishnan R., Manikandan P. Hrudananda Jena, Nagarajan K. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 472. P. 95–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.02.018>
15. Manjulata Sahu, Krishnan K, Saxena MK, Ramakumar K.L. // J. Alloys Compds. 2009. Vol. 482. P. 141–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.104>
16. Tang M, Holliday K.S., Jiang C., Valdez J.A., Uberuaga B.P., Dickerson P.O., Dickerson R.M., Wang Y., Czerwinski K.R., Sickafus K.E. // J. Solid State Chem. 2010. Vol. 183, N 4. P. 844–848.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.020>
17. Venkata Krishnan R., Jena H., Govindan Kutty K.V., Nagarajan K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. Vol. 101, N 1. P. 371–377.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0618-y>
18. Krishnan R.V., Babu R., Panneerselvam G., Ananthasivan K., Antony M.P., Nagarajan K. // Ceram. Int. 2012. Vol. 38, N 6. P. 5277–5280.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.044>
19. Shukla B., Sanjay Kumar N.R., Sekar M., Chandra Shekar N.V., Jena H., Asuvathraman R. // J. Alloys Compds. 2016. Vol. 672. P. 393–396.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.202>
20. Нипрук О.В., Князев А.В., Черноруков Г.Н., Пыхова Ю.П. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 2. С. 128–131.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362211020044>
21. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В. и др. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
22. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия

- редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
23. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
24. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Захарычева Н.С. // Геохимия. 2018. Т. 56, № 8. С. 798–811.  
<https://doi.org/10.1134/S0016752518080083>
25. Nipruk O.V., Chernorukov N.G., Zakharycheva N.S., Kostrova E.L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311, N 1. P. 519–529.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-5044-6>
26. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Еремина А.А., Кострова Е.Л., Чаплиёва К.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 332–338.
27. Нипрук О.В., Черноруков Н.Г., Пыхова Ю.П., Годованова Н.С., Еремина А.А. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 410–415.
28. Locock A.J., Burn P.C. // Amer. Mineral. 2003. Vol. 88. P. 240–244.
29. Locock A.J., Burns P.C. // J. Solid State Chem. 2003. Vol. 176. P. 18–26.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00299-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00299-8)
30. Krivovichev S., Burns P., Tananaev I. Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Elsevier, 2007. 504 p.
31. Bagnall K.W., Wakerley M.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 329–330.
32. Володько Л.В., Комяк А.И., Умрейко Д.С. Ураниловые соединения. Минск: БГУ, 1981. 431 с.