

На правах рукописи

КОРТИКОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ УРАНОБОРТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2003

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Черноруков Н.Г.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Дудоров В.В. (НГСА)

кандидат химических наук, доцент Гришин И.А. (ННГУ)

Ведущая организация: Нижегородский государственный технический университет, кафедра общей и неорганической химии (г. Нижний Новгород).

Защита состоится « _____ » _____ 2003 г. в _____ час

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (г. Н.Новгород, 603950, пр.Гагарина, 23, корп. 2)

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

Автореферат разослан « _____ » _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., доцент



Сулейманов Е.В.

2003-A
14349

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Проблема связывания радионуклидов в устойчивые кристаллические матрицы, исследование путей и форм миграции радионуклидов различного происхождения в окружающей среде, поиск наиболее устойчивых химических форм и оптимальных условий их формирования, исследование механизмов включения сопутствующих элементов, установление кристаллохимических закономерностей формирования и областей существования кристаллических фаз является важной задачей неорганической химии, кристаллохимии и радиохимии. Эти общие вопросы неизбежно предполагают более глубокие исследования в области синтеза новых кристаллических фаз, изучение их состава и структуры, физико-химических и термодинамических характеристик, химической и термической устойчивости.

Уранобораты могут быть отнесены к обширному классу неорганических соединений урана с общей формулой $A^k[UO_2An]_l \cdot nH_2O$, где A^k – одно-, двух-, трехвалентные металлы, An - BO_3^{3-} , SiO_3OH^{3-} , GeO_3OH^{3-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NbO_4^{3-} . Важной особенностью данных соединений является способность поглощать по механизму ионного обмена из водных растворов и солевых расплавов практически все известные металлы в состоянии окисления I-III, что значительно увеличивает число возможных индивидуальных фаз и твердых растворов на их основе. Образующиеся продукты обмена являются универсальными кристаллическими матрицами с весьма широкими кристаллохимическими границами существования фаз. В связи с этим исследование ураноборатных производных несомненно представляет научный и практический интерес. К началу выполнения настоящей работы было известно лишь несколько публикаций об ураноборатах, в которых приводятся лишь данные рентгеноструктурного анализа весьма ограниченного числа соединений. Информация о возможности образования представительных рядов ураноборатов, их кристаллогидратах, а также о физико-химических свойствах соединений в литературе отсутствовала.



В этой связи задача изучения условий синтеза, их термодинамического обоснования, комплексное структурное и физико-химическое исследование новых неизвестных ранее представителей ряда $A^I(BUO_3)_k \cdot nH_2O$ является весьма актуальной. Решение этих задач будет способствовать выявлению взаимосвязей в цепочке состав→структура→свойства в ряду рассматриваемых соединений.

Цели работы.

1. Разработка методик синтеза ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов состава $A^I(BUO_3)_k \cdot nH_2O$.
2. Комплексное исследование полученных соединений методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и термического анализа.
3. Установление особенностей структурообразования в системах $A^I(BUO_3)_k \cdot nH_2O - A^I(BUO_3)_k$ при варьировании катионного состава и гидратного числа.
4. Определение стандартных термодинамических функций ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов при $T=298.15K$ и термодинамическое описание процессов с их участием.

Научная новизна полученных результатов.

Диссертационная работа представляет собой комплексное исследование ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов с общей формулой $A^I(BUO_3)_k \cdot nH_2O$. В результате ее выполнения разработаны оптимальные методики синтеза, позволившие получить образцы соединений данного ряда в широком интервале гидратных чисел и с высокой степенью кристалличности. Во всех случаях получены индивидуальные фазы со строго фиксированным гидратным числом, а также безводные соединения. Соединения $A^I BUO_3$ ($A^I - K, Rb, Cs$), $A^I BUO_3 \cdot nH_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs$), $A^{II}(BUO_3)_2$ ($A^{II} - Mg, Sr, Ba$), $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$) получены впервые.

На основании полученных данных о строении и свойствах синтезированных соединений и обобщения сведений, имеющих в литературе, проведено рассмотрение закономерностей структурообразования в ряду $A^I(BUO_3)_k \cdot nH_2O$.

Изучено состояние воды в структуре соединений и определены состав и рентгенографические характеристики кристаллогидратов, образование которых возможно в системах $A^k(BUO_3)_k - H_2O$. Установлены пределы термической устойчивости полученных соединений. Для всех соединений впервые с помощью реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования при $T=298.15$ К. Для безводных соединений лития, натрия, калия и моногидрата натрия определены энтропия и функция Гиббса образования, что позволило рассчитать термодинамические функции всех исследуемых соединений, реакций их синтеза, гидратации – дегидратации и термораспада.

Практическое значение выполненной работы.

Получены новые неизвестные ранее соединения урана, восполняющие круг объектов современной неорганической химии. Сведения об исследуемых соединениях могут быть использованы при решении различных радиохимических задач: в разработке процессов извлечения урана из природного сырья, переработке урансодержащих отходов ядерного топливного цикла, описания минеральных равновесий с участием урана естественного и техногенного происхождения и процессов его миграции в природных условиях.

Приведенный в диссертации экспериментальный материал по рентгенографическим, ИК-спектроскопическим, термическим и термодинамическим характеристикам ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов и представленные в работе количественные закономерности могут быть включены в соответствующие справочные издания и учебные пособия по неорганической химии и химической термодинамике и использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

Апробация работы и публикации.

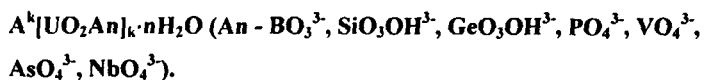
По материалам диссертации опубликовано 11 статей в центральных академических журналах: Журнале неорганической химии, Журнале общей химии, Радиохимии, Журнале физической химии. Результаты работы докладывались и обсуждались на 4 научных конференциях.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы, приложения. В работе содержится 37 рисунков и 47 таблиц, а также 11 таблиц в приложении.

Основное содержание работы

Глава I. Синтез, строение и свойства урансодержащих соединений ряда



В данной главе представлены имеющиеся в литературе сведения о синтезе, строении и свойствах соединений урана, общая формула которых может быть представлена следующим образом: $A^k[UO_2An]_k \cdot nH_2O$ ($An - SiO_3OH^{3-}, GeO_3OH^{3-}, PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, NbO_4^{3-}$). Как показал литературный обзор уранобораты щелочных и щелочноземельных металлов, принадлежащие данному морфотропному ряду, до настоящего времени являются не изученными. Это позволило сформулировать задачи данного исследования в следующем виде:

- I. Разработка методик синтеза ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов.
- II. Определение состава всех соединений, образование которых возможно в системах $A^k(BUO_5)_k \cdot nH_2O - A^k(BUO_5)_k$, их получение, начиная с максимально гидратированных кристаллогидратов и заканчивая безводными формами.
- III. Проведение структурного исследования ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов. Установление различий в структуре данных соединений.
- IV. Исследование роли воды в формировании структуры соединений. Изучение кристаллогидратов, образующихся в системах $A^k(BUO_5)_k - H_2O$, с помощью комплекса физико-химических методов исследования.

V. Определение стандартных термодинамических характеристик соединений $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$.

VI. Проведение термодинамического описания процессов с участием исследуемых соединений: реакций синтеза, гидратации – дегидратации, термораспада и растворения в различных растворителях.

Глава II. Аппаратура, реактивы, методы синтеза и исследования ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов.

В главе II приведены методы синтеза и анализа ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также изложено описание методов исследования полученных соединений.

Для получения ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов использовали три основных метода синтеза: метод реакций в твердой фазе, метод кристаллизации в гидротермальных условиях и метод ионного обмена. Выбор метода синтеза был обусловлен необходимостью получения соединений заданного состава и строения с высокой степенью кристалличности и химической чистоты. В рамках данных методов нами были разработаны методики синтеза, условия проведения которых изложены в главе III.

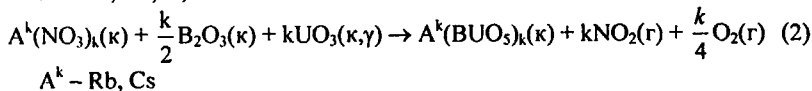
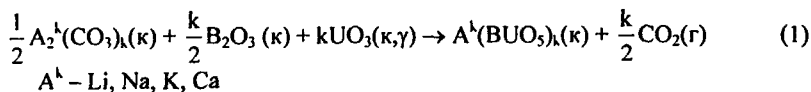
Химический анализ ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов проводили по известным методикам. Количество воды в полученных кристаллогидратах $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$ определяли гравиметрическим методом при прокаливании образца массой 0.2-0.4 г в бюксах с крышками при 500-600°C в течение двух часов. Рентгенограммы порошкообразных образцов соединений записывали с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение CoK_{α}) в области углов 2θ : 10-60°. Для контроля фазовых переходов в образцах в интервале 20-450°C использовали термостатируемую нагревательную приставку. ИК-спектры соединений записывали с помощью Фурье-спектрометра IFS-113v фирмы Bruker и спектрофотометра Specord – IR 80 в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} в кюветках, изготовленных из бромида калия. Исследуемые образцы готовили в виде тонкодисперсных взвесей в

вазелиновом масле, которое одновременно выполняло и роль внутреннего стандарта, и в виде прессованных таблеток в КВг. Для определения гидратных чисел в кристаллогидратах, образование которых возможно в системах $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$, использовали динамический метод термического анализа. Исследование в динамических условиях проводили с помощью дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY в атмосфере воздуха. Регистрировали термогравиметрическую и дифференциально-термическую кривые.

Экспериментальный термохимический материал получен с использованием адиабатического калориметра конструкции С.М.Скуратова. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпии реакции, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.0-2.0%. Температурную зависимость теплоемкости изучали с помощью адиабатического вакуумного калориметра.

Глава III. Синтез и исследование соединений $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$ (A^k – щелочные и щелочноземельные металлы).

Для синтеза ураноборатов щелочных металлов, а также для производного кальция нами был выбран метод реакций в твердой фазе, так как он позволяет получать образцы заданного состава с высокой степенью кристалличности.



Для этого исходные реактивы оксид урана (VI), оксид бора и карбонат или нитрат соответствующего металла в соотношениях, приведенных в табл. 1, смешивали и прокаливали при температуре 750-1000°C в течение 8 часов. Избыток бора и щелочного металла отмывали кипящей дистиллированной водой в виде водорастворимых боратов.

Таблица 1. Условия получения поликристаллических образцов ураноборатов.

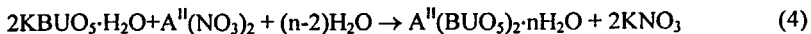
Соединение	Исходные реактивы	Атомные соотношения	t, °C; τ, ч
LiBUO ₅	UO ₃ , Li ₂ CO ₃ , B ₂ O ₃	1U+4.8Li+4.8B	750, 8
NaBUO ₅	UO ₃ , Na ₂ CO ₃ , B ₂ O ₃	1U+2.4Na+3.6B	750, 8
KBUO ₅	UO ₃ , K ₂ CO ₃ , B ₂ O ₃	1U+2.5K+5B	800, 8
RbBUO ₅	UO ₃ , RbNO ₃ , B ₂ O ₃	1U+2.5Rb+4.5B	1000, 8
CsBUO ₅	UO ₃ , CsNO ₃ , B ₂ O ₃	1U+2.5Cs+6B	1000, 8
Ca(BUO ₅) ₂	UO ₃ , B ₂ O ₃ , Ca(NO ₃) ₂	2U+1Ca+2B	850, 8

Гидратированные уранобораты щелочных металлов были получены в гидротермальных условиях (t=130°C, p=2÷5 атм):



Гидратацию безводных ураноборатов щелочных металлов проводили в гидротермальных условиях при 200°C в герметичном реакторе с коэффициентом заполнения 50% в течение 15 часов. С целью получения фаз с большим содержанием кристаллизационной воды полученные по предыдущей методике соединения выдерживали в гидротермальных условиях при 130°C в герметичном реакторе с коэффициентом заполнения 50% в течении 12 часов. В результате проведенной в таких условиях гидратации были получены кристаллогидраты состава LiBUO₅·2H₂O, NaBUO₅·1.25H₂O, KBUO₅·1.25H₂O, RbBUO₅·H₂O, CsBUO₅·1.5H₂O, содержащие максимально возможное для них количество воды.

Для получения ураноборатов щелочноземельных металлов был выбран метод ионного обмена.



A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba

Синтез осуществляли взаимодействием кристаллического соединения KBUO₅·H₂O с 0.3М водным раствором соответствующего нитрата щелочноземельного металла в гидротермальных условиях при температуре 130°C в течение 48 часов. Полученные образцы имели следующий состав: Mg(BUO₅)₂·7H₂O, Ca(BUO₅)₂·4H₂O, Sr(BUO₅)₂·3H₂O и Ba(BUO₅)₂·2H₂O. Следует

отметить, что тетрагидрат уранобората кальция не устойчив на воздухе и сохраняет свой состав лишь при температуре ниже 10°C.

В соответствии с данными химического анализа ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов состав соединений отвечает формулам: $0.5A^I_2O \cdot 0.5B_2O_3 \cdot UO_3 \cdot nH_2O$ (A^I – Li, Na, K, Rb, Cs) и $A^{II}O \cdot B_2O_3 \cdot 2UO_3 \cdot nH_2O$ (A^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). Проведенный нами анализ рентгенометрических данных и оценка содержания примесей в исходных реагентах дают основание считать, что синтезированные уранобораты щелочных и щелочноземельных металлов являются индивидуальными кристаллическими соединениями, содержание примесей в которых не превышает 1-2 масс.%.

Исследование ураноборатов щелочных металлов состава $A^I BUO_5 \cdot nH_2O$.

Рентгенографическое исследование безводных ураноборатов щелочных металлов показало, что они имеют слоистую кристаллическую структуру.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек соединений с общей формулой $A^I BUO_5$.

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³
LiBUO ₅	5.769(2)	10.578(4)	6.828(3)	105.0(3)	402.5(2)
NaBUO ₅	10.705(2)	5.778(1)	6.862(1)	-	424.4(1)
KBUO ₅	6.243(4)	10.734(5)	6.818(3)	96.4(4)	454.0(4)
RbBUO ₅	6.180(2)	10.561(5)	6.916(3)	99.9(5)	444.7(3)
CsBUO ₅	6.549(8)	10.850(9)	6.811(7)	101.8(2)	473.7(6)

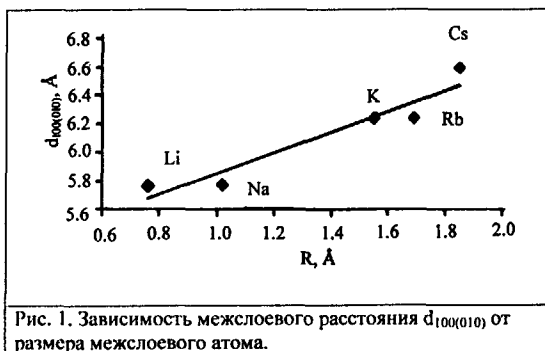


Рис. 1. Зависимость межслоевого расстояния $d_{100(010)}$ от размера межслоевого атома.

При анализе параметров элементарных ячеек исследуемых соединений (табл.2) обращает на себя внимание практически линейное увеличение межслоевого расстояния (в случае производного натрия – параметр а,

для остальных производных - параметр b) с увеличением размера межслоевого катиона (рис.1).

Фазовая аналогия ураноборатов щелочных металлов и близость вычисленных и литературных параметров элементарных ячеек позволяют распространить структурную информацию о производных лития и натрия на весь ряд производных щелочных металлов. Основу кристаллической структуры ураноборатов щелочных металлов составляют ураноборатные слои состава $[BUO_3]^{n-}_{2\infty}$, образованные пентагональными бипирамидами UO_7 , которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи, и треугольниками BO_3 , сочленяющими цепи в двумерные слои. Аксиальные связи в урановом полиэдре укорочены и направлены в межслоевое пространство. В этом пространстве находится атом щелочного металла, координационный полиэдр которого образован слоевыми атомами кислорода (рис.2).

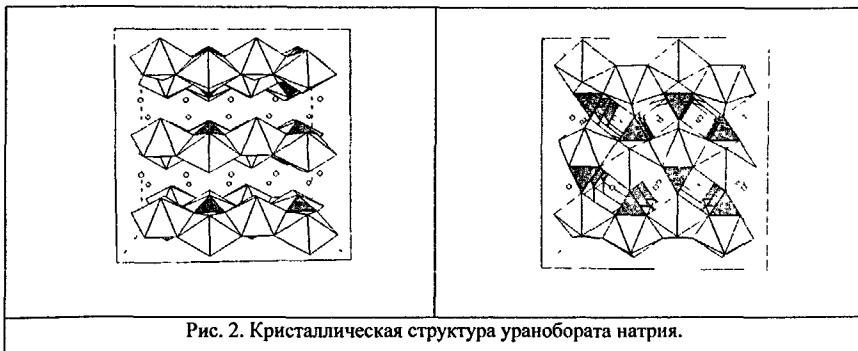


Рис. 2. Кристаллическая структура уранобората натрия.

С целью изучения возможности образования кристаллогидратов в системе $A^I BUO_3 - H_2O$ проводили гидратацию безводных фаз. В результате были получены неизвестные ранее кристаллогидраты. Их исследование показало, что вхождение молекул воды в структуру безводных ураноборатов щелочных металлов приводит к изменению координационного окружения атома бора и, как следствие, к увеличению межслоевого расстояния в среднем на 1.5\AA (табл.3) с изменением параметров кристаллической решётки.

Таблица 3. Зависимость межслоевого расстояния (d , Å) от гидратного числа в соединениях с общей формулой $A^I\text{BUO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

n / A^I	Li	Na	K	Rb	Cs
2.00	7.406				
1.50	6.681	7.451			7.560
1.25		7.242	7.093		
1.00	5.539	6.758	6.707	6.889	7.137
0.50	5.389	6.110			6.916
0.33		5.829			
0.25;0.20*		5.717	6.371*	6.607	
0	5.614	5.802	6.201	6.067	6.372

Прецизионное ИК-спектроскопическое исследование дает весьма полное представление о функциональном составе и особенностях строения ураноборатов щелочных металлов состава $A^I\text{BUO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В ИК-спектрах безводных соединений присутствуют интенсивные широкие полосы в области 1300 см^{-1} , имеющие плечо при 1388 см^{-1} , а также полосы в области 1170 см^{-1} , которые отнесены нами к асимметричным и симметричным колебаниям В–О в треугольнике BO_3 соответственно. Асимметричным колебаниям уранильной группировки соответствуют полосы в области 910 см^{-1} . Полосы при 860 см^{-1} соответствуют $\pi(\text{BO}_3^{3-})$, в которых атом бора выходит из плоскости треугольника BO_3 . В спектре в области 770 см^{-1} присутствуют полосы слабой интенсивности, отвечающие симметричным колебаниям связей U–O в пентагональной бипирамиде UO_7 . Серия полос поглощения в области $640\pm 720 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям O–B–O (табл.4).

Спектроскопические характеристики гидратированных фаз ураноборатов щелочных металлов (табл.6) имеют ряд принципиальных отличий в области валентных колебаний В–О ($1390\text{-}920\text{см}^{-1}$) в сравнении с безводным соединением. Появление интенсивных полос в области $1180\pm 960 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует в пользу того, что атом бора приобретает тетраэдрическую координацию с образованием трёх связей со слоевыми атомами кислорода и связи с кислородом молекулы воды, которая при координации заметно диссоциирована до состояния $\text{H}\cdots\text{OH}$. Другие молекулы воды, координированные на межслоевой катион щелочного металла, участвуют в

образовании водородных связей, сохраняют колебательную индивидуальность, их валентные колебания находятся в области 3460 см^{-1} , а деформационные при 1635 см^{-1} . Таким образом, в структуре кристаллогидрата можно выделить следующие колебательные системы: $\overset{\text{H}}{\text{H}} \text{>O} - \text{во}$, H_2O и UO_2^{2+} (табл.6).

Таблица 4. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах безводных ураноборатов состава $\text{A}^{\text{I}}(\text{BUO}_5)_x$.

Отнесение полос	LiB	NaB	KB	RbB	CsB	α -SrB	α -BaB
$\nu_{\text{ас}}(\text{B-O})$	1388.0 пл 1303.7 с	1390.0 пл 1326.8 с 1297.5 с	1388.0 пл 1304.9 с	1384.0 пл 1312.7 с	1384.0 пл 1356.0 с 1312.3 с	1299.3 ср.	1306 ср.
$\nu_{\text{с}}(\text{B-O})$	1169.9 с 1155.8 с	1213.0 ср 1151.6 с	1215.6 ср 1150.3 с	1212.3 сл 1170.6 пл 1154.8 с	1216.2 ср 1174.1 с 1142.3 с	1162.4 ср. 1147.4 ср. 1078.0 ср.	1227 пл. 1187 ср. 1093 ср. 1060 ср. 1027 пл. 1006 пл.
	969.4 ср	966.2 ср	963.0 ср	964.7 ср	962.3 ср	960.0 сл.	973 сл.
$\nu_{\text{ас}}(\text{UO}_2^{2+})$	938.5 ср 919.9 ср 892.2 ср	899.0 с	899.0 с	944.6 ср 918.6 ср 897.7 пл	899.0 с	923.7 сл. 884.7 с.	906 с. 887 с.
$\pi(\text{BO}_3^{3-})$	865.6 с	852.4 с	852.4 с	840.5 с	834.7 с	824.4 пл. 809.5 пл.	
$\nu_{\text{с}}(\text{UO}_2)$	772.7 сл	783.0 ср			782.6 ср		800 с.
$\delta_{\text{д}}(\text{O-B-O})$	720.0 с 692.3 с 638.0 с	713.2 ср 687.5 с 642.2 с	735.4 с 709.7 с 649.3 с 601.7 сл	739.6 с 718.0 с 666.6 сл 643.8 ср 611.3 сл	737.0 ср 710.0 с 665.6 ср 642.5 с 568.9 ср	758.4 с. 735.7 с. 607.5 сл. 552.5 ср.	746 пл. 720 ср. 627 сл. 581 сл.

Обозначения: с - сильная, ср - средняя, сл - слабая, пл - плечо.

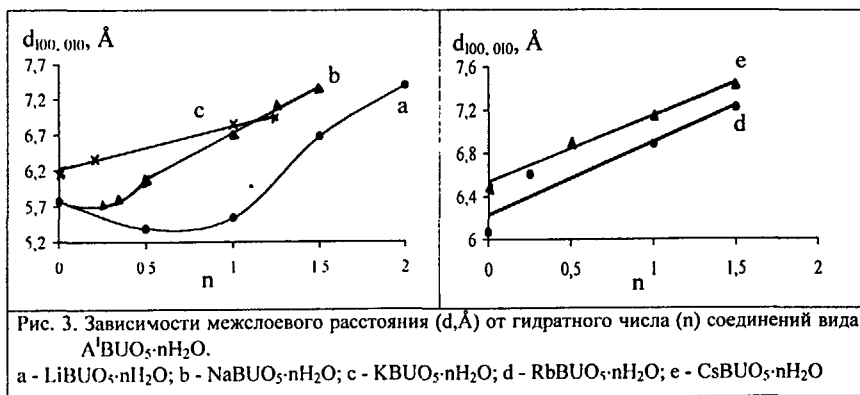
Согласно результатам динамического метода термического анализа термораспад всех кристаллогидратов ураноборатов щелочных металлов протекает в несколько стадий (табл.5). Изучение этих процессов методом высокотемпературной рентгенографии показало, что на всех этапах термораспада в структуре соединений сохраняется слоистый мотив (табл.3).

Из данных термического анализа и высокотемпературной рентгенографии нами выявлена линейная зависимость межслоевого расстояния $d_{100,010}$ (Å) от гидратного числа (n) (рис.3).

Таблица 5. Температурные области существования кристаллогидратов, образующихся в системах $A^I\text{BUO}_5\text{-H}_2\text{O}$.

n	A ^I	t, °C				
		Li	Na	K	Rb	Cs
2.00		< 25				
1.50		30-80				< 25
1.25			< 25	< 25		
1.00		100-180	30-160	30-120	25-130	25-110
0.50		200-520	180-300			130-410
0.33			320-400			
0.25;(0.20)			420-620	(140-700)	150-590	
0		540-850	640-1100	720-1150	610-1150	430-1150

Отрицательное отклонение от линейной зависимости в области кристаллогидратов с $n < 1.5$ для производного лития и $n < 1/2$ для производного натрия, т.е. для катионов, размер которых меньше размера молекулы воды, связано с достаточно сильным дополнительным химическим связыванием соседних слоёв за счет образования группировки $\text{BO}_3 \cdots \text{O} \cdots \text{BO}_3$.



На последней стадии дегидратации образуются безводные фазы. Для безводных ураноборатов щелочных металлов характерно два типа реакций термораспада:

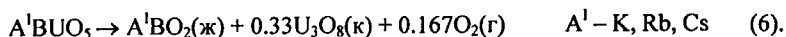
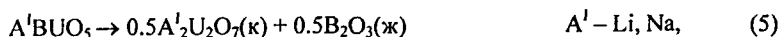


Таблица 6. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах соединений состава $A^k(\text{BUO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Отнесение полос	$\text{LiBUO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBUO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KBuO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{RbBUO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CsBUO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{BUO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{BUO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{BUO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{BUO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3585.0 с 3465.5 сл 3217.6 сл	3606.2 пл 3592.7 с 3542.6 ср 3479.0 с 3320.8 сл 3290.9 сл 3128.9 сл	3603.3 с 3462.6 с 3397.0 сл 3155.9 сл	3575.5 пл 3465.5 сл 3416.3 сл 3176.7 сл 3093.7 пл	3574.9 ср 3396.5 ср 3218.1 пл	3498.3 с 3299.6 ср 3168.5 ср	3458.4 с 3209.6 ср	3489.6 пл 3408.1 пл 3344.4 с 3230.2 пл 3147.7 пл	3483 пл 3409 пл 3253 с
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1634.4 сл	1667.2 пл 1647.9 ср	1657.5 пл 1627.6 ср	1686.9 ср 1642.1 ср	1639.0 ср	1672.6 пл 1650.1 с 1631.5 пл	1634.1 пл 1606.4 с	1615.6 ср	1653 пл 1613 ср
Составная полоса		1304.6 ср	1304.6 ср	1316.2 ср	1316.1 ср	1299.8 сл		1304.6 ср	1409 ср 1307 ср
$\nu(\text{B-O-B})$	1215.9 сл			1180.7 сл	1280.5 пл				
$\nu(\text{BO}_4)$	1169.6 с 1073.2 сл 998.9 с	1169.6 пл 1153.2 сл 1061.6 пл 1018.2 с 967.1 пл	1169.6 пл 1082.8 ср 996.1 с	1053.4 с 991.7 с	1174.9 сл 1159.5 сл 1085.7 ср 974.8 пл	1160.3 с 1069.7 ср 997.7 с	1163.5 ср 1151.3 ср 1087.7 сл 1010.5 сл 961.7 сл	1156.1 ср 1106.9 сл 1087.7 сл 1011.9 сл 959.9 ср	1200 ср 1160 пл 1060 сл 953 ср
$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2)$	955.6 с 902.5 пл	943.9 с 889.9 пл	929.5 с 74.6 с	940.1 с 914.6 пл 887.6 с	945.9 с 914.6 с 873.6 пл	930.2 с	882.6 с	908.3 пл	873 пл
$\delta(\text{BO}_4)$	876.5 пл 844.7 с 779.1 сл 616.1 с 567.9 с	842.7 с 764.6 ср 739.6 сл 627.7 ср 566.9 с	857.2 с 839.8 с 789.7 ср 736.7 пл 612.3 сл 566.0 ср	853.8 с 844.7 пл 793.7 с 740.5 пл	791.2 сл 741.0 пл 544.8 сл	854.3 с 829.2 пл 754.7 сл 610.0 ср 570.8 с	854.3 пл 746.9 с 605.5 сл	822.9 с 749.2 пл 609.4 сл	820 с 733 ср 607 ср 533 сл

Обозначения: с - сильная, ср - средняя, сл - слабая, пл - плечо.

Исследование ураноборатов щелочноземельных металлов состава $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Согласно результатам химического и термогравиметрического методов анализа составы полученных соединений соответствуют формулам: $Mg(BUO_3)_2 \cdot 7H_2O$, $Ca(BUO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(BUO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ba(BUO_3)_2 \cdot 2H_2O$. По данным рентгенометрических измерений в процессе обмена $2KBUO_3 \cdot H_2O + A^{II}(NO_3)_2 + (n-2)H_2O \rightarrow A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O + 2KNO_3$ слоистый тип кристаллической решетки в ураноборатах щелочноземельных металлов сохраняется (табл.7).

Таблица 7. Зависимость межслоевого расстояния (d , Å) от гидратного числа в соединениях с общей формулой $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$.

n / A^{II}	Mg	Ca	Sr	Ba
7	8.255			
4	7.451	7.371		
3	6.492		6.858	
2		6.724	6.681	6.950
1.5			6.616	6.835
1	5.768	6.276	6.512	6.768
(0.66) 0.5		(6.127)		6.702
0	5.272	5.786	$\alpha - 6.056$	$\alpha - 6.574$

ИК-спектроскопические данные (табл.6) подтверждают функциональную аналогию, однотипную форму полиэдров бора и урана и одинаковую их компоновку в кристаллогидратах ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов. В ИК-спектрах кристаллогидратов ураноборатов щелочноземельных металлов можно выделить интервалы частот, в которых проявляются колебания боркислородного тетраэдра ($1160 \div 940 \text{ см}^{-1}$ и $850 \div 570 \text{ см}^{-1}$), молекулярной воды ($3500 \div 3340 \text{ см}^{-1}$ и $1650 \div 1610 \text{ см}^{-1}$) и уранильной группировки ($950 + 880 \text{ см}^{-1}$).

Термораспад всех ураноборатов щелочноземельных металлов состава $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$ протекает постадийно с образованием ряда промежуточных кристаллогидратов (табл.8). В процессе дегидратации структура промежуточных кристаллогидратов сохраняет слоистый мотив, однако при этом наблюдается уменьшение межслоевого расстояния (рис.4).

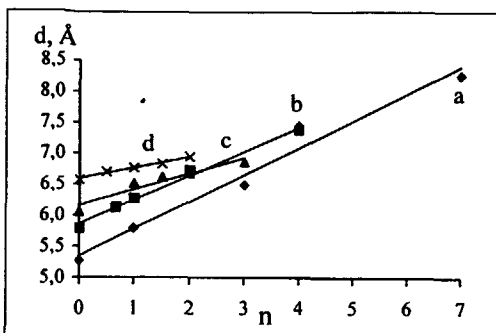


Рис. 4. Зависимость межслоевого расстояния (d) от гидратного числа (n) в соединениях $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$.

a - $Mg(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$; b - $Ca(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$;
 c - $Sr(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$; d - $Ba(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Анализ приведенных на рис. 4 линейных зависимостей показывает, что межслоевое расстояние в структуре соединений определяется с одной стороны размерами атома щелочноземельного металла, а с другой стороны – размерами молекулярной воды и её количеством. Поэтому в производных с малыми

катионами, в нашем случае магния и кальция, межслоевое расстояние уменьшается значительней по мере уменьшения гидратного числа, чем в случае производных стронция и бария. Первые стадии дегидратации ($t \leq 50^\circ C$) соответствуют удалению из кристаллической структуры соединений слабосвязанных молекул воды, удерживаемых вследствие ион-дипольного взаимодействия с соответствующим межслоевым катионом или посредством водородных связей. Понижение температуры дегидратации от уранобората магния к ураноборату бария на стадии полного обезвоживания указывает на то, что в связывании молекулы воды в моногидратах принимают участие не только атом бора, но и межслоевой атом щелочноземельного металла.

Таблица 8. Температурные области существования кристаллогидратов, образующихся в системах $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot H_2O$.

n / A ^{II}	t, °C			
	Mg	Ca	Sr	Ba
7	< 40			
4	50+120	< 5		
3	140+260		< 30	
2		10+18	50+130	< 110
1.5			150+180	125+250
1	280+580	20+300	200+230	275+290
(0.66) 0.5		(350+400)		300+315
0	600+750	> 450	α - 250+700 β - > 700	α - 325+850 β - 850+950

При полной дегидратации в структуре ураноборатов щелочноземельных металлов происходят существенные изменения, связанные с изменением координационных полиэдров атомов бора и урана, а также способа их компоновки в структуре. Так, например, структура уранобората кальция имеет псевдослоистое строение, атом кальция входит в состав слоя $[\text{Ca}(\text{BUO}_3)_2]_{2\infty}^0$, содержащего полиэдры урана в форме пентагональных бипирамид, соединенных между собой по общему ребру в димеры U_2O_{12} , а также октаэдры UO_6 , которые совместно с димерами U_2O_{12} образуют цепи урановых полиэдров. Цепи объединены между собой октаэдрами UO_6 и треугольниками BO_3 в форме димеров B_2O_5 . Атом кальция в составе слоя формирует свой координационный полиэдр в форме пентагональной бипирамиды из экваториальных атомов кислорода слоя, входящих в состав координационных полиэдров бора и урана этого же слоя, и двух атомов кислорода прилежащих слоев. Все слои связаны между собой химически кальций-кислородными связями и структура в целом имеет каркасный характер. Проведенное ИК-спектроскопическое исследование показало, что для безводного соединения кальция характерно вырождение колебаний отдельных функциональных группировок в несколько уширенных полос поглощения. Атом магния в силу небольших размеров не склонен к семерной, как в случае кальция, координации, поэтому при полной дегидратации структура $\text{Mg}(\text{BUO}_3)_2$ не устойчива, приобретает аморфный характер и при дальнейшем повышении температуры до 750°C , не кристаллизуясь, распадается до соединений $\text{MgU}_3\text{O}_{10}$ и B_2O_3 .

Уранобораты стронция и бария при полной дегидратации ведут себя по-другому. Более широкий набор возможных координационных состояний атомов стронция и бария, по-видимому, является причиной того, что структуры $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_3)_2$ и $\alpha\text{-Ba}(\text{BUO}_3)_2$ сохраняют слоистое строение, а атомы этих щелочноземельных металлов занимают позиции между слоями, что подтверждается подобием ИК-спектров безводных ураноборатов стронция и бария и безводных ураноборатов щелочных металлов (табл.4). Для соединений $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_3)_2$ и $\alpha\text{-Ba}(\text{BUO}_3)_2$ характерны полиморфные переходы в β -

модификации, происходящие эндотермически без изменения массы при 700°C и 850°C соответственно. β -модификации ураноборатов стронция и бария вероятно имеют каркасное строение.

Физико-химические свойства ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$ и термодинамический анализ процессов с их участием.

В работе определены стандартные энтальпии образования соединений состава $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$ (A^k – щелочные и щелочноземельные металлы, $n=7 \div 0$) (табл.9), изучены температурные зависимости теплоемкости некоторых представителей ураноборатов (рис.5) и вычислены термодинамические функции (табл.10) с целью описания процессов с их участием: реакций синтеза, гидратации – дегидратации, термораспада и смешения.

Таблица 9. Стандартные энтальпии образования ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов состава $A^k(BUO_3)_k \cdot nH_2O$.

$A^k \cdot nH_2O$	$-\Delta_f H^\circ(298.15),$ кДж/моль	$A^k \cdot nH_2O$	$-\Delta_f H^\circ(298.15),$ кДж/моль	$A^k \cdot nH_2O$	$-\Delta_f H^\circ(298.15),$ кДж/моль
$Li \cdot 1.5H_2O$	2752.0 \pm 4.0	$Rb \cdot H_2O$	2602.5 \pm 4.0	$Ca \cdot H_2O$	4813.0 \pm 8.0
$Li \cdot H_2O$	2596.0 \pm 4.0	$Rb \cdot 0.25H_2O$	2364.0 \pm 4.0	$Ca \cdot 0.66H_2O$	4658.0 \pm 8.0
$Li \cdot 0.5H_2O$	2435.5 \pm 4.0	Rb	2287.5 \pm 4.0 (2283.0)*	Ca	4491.0 \pm 8.0 4476.0)*
Li	2272.5 \pm 4.0 (2274.5)*	$Cs \cdot H_2O$	2596.0 \pm 4.5	$Sr \cdot 2H_2O$	5047.0 \pm 9.0
$Na \cdot H_2O$	2580.5 \pm 4.0	$Cs \cdot 0.5H_2O$	2445.5 \pm 4.5	$Sr \cdot H_2O$	4773.0 \pm 8.0
$Na \cdot 0.5H_2O$	2427.5 \pm 4.0	Cs	2284.0 \pm 4.5 (2289.0)*	α -Sr	4512.5 \pm 8.0 (4486.0)*
Na	2257.5 \pm 4.0 (2258.5)*	$Mg \cdot 7H_2O$	6525.0 \pm 8.0	β -Sr	4503.5 \pm 8.0
$K \cdot H_2O$	2609.0 \pm 4.5	$Mg \cdot 4H_2O$	5563.5 \pm 8.0	$Ba \cdot 2H_2O$	5031.0 \pm 8.0
$K \cdot 0.2H_2O$	2354.5 \pm 4.5	$Mg \cdot H_2O$	4658.0 \pm 8.0	$Ba \cdot H_2O$	4768.0 \pm 8.0
K	2289.5 \pm 4.0 (2284.5)*	Mg	4347.5 \pm 8.0 (4368.5)*	α -Ba	4507.5 \pm 8.0 (4499.0)*
				β -Ba	4498.0 \pm 8.0

* - значения рассчитанные по модифицированному методу Швицгейбелла

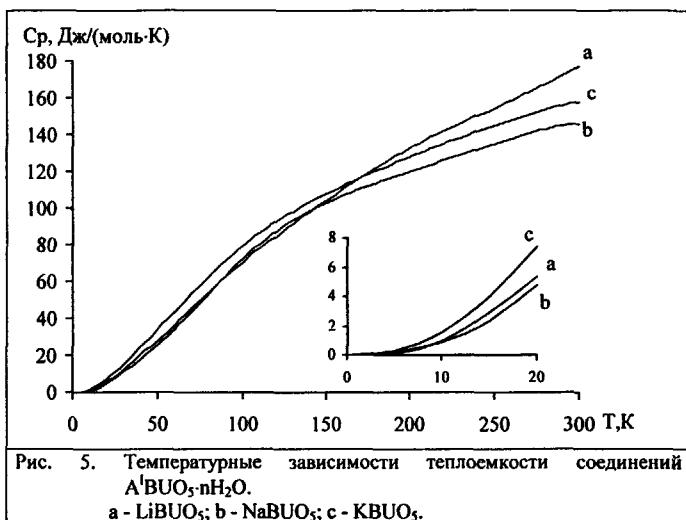
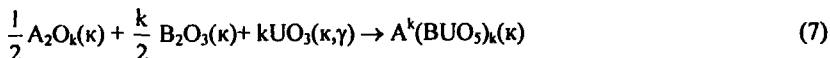


Таблица 10. Абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции образования ураноборатов щелочных металлов.

Соединение	$S^{\circ}(298.15),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_f S^{\circ}(298.15),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_f G^{\circ}(298.15),$ кДж·моль ⁻¹
LiBUO ₅	178.7±2.1	419.1±2.1	2147.5±4.5
NaBUO ₅	167.2±2.1	452.7±2.1	2122.5±4.5
NaBUO ₅ ·H ₂ O	183.8±2.1	669.3±2.1	2381.0±5.0
KBUO ₅	187.3±2.1	446.0±2.1	2156.5±5.0

Установлено, что синтез реакцией в твердой фазе из оксидов (реакция 7) и карбонатов (реакция 1) термодинамически выгоден при стандартных условиях и $T=298.15\text{K}$ для всех исследуемых соединений. Твердофазные реакции синтеза из нитратов (реакция 2) характеризуются предельными температурами около 500K.



Для практической осуществимости реакции синтеза методом ионного обмена необходимо смещать равновесие химической реакции (4) в сторону образования продуктов путем повышения температуры и концентрации внедряемого катиона.

Термодинамическое исследование процессов гидратации – дегидратации ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов позволило количественно охарактеризовать энергетику взаимодействия молекул воды со структурой соединений. В табл. 11 и 12 представлены инкременты энтальпий дегидратации (реакция 8) исследуемых соединений.

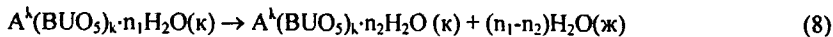


Таблица 11. Инкременты энтальпий дегидратации ($\Delta h^\circ_{n_1 \rightarrow n_2}$) соединений вида $A^I(BUO_3)_k \cdot n H_2O$ ($A^I - Li, Na, K, Rb, Cs; n=1.5 \div 0.2$).

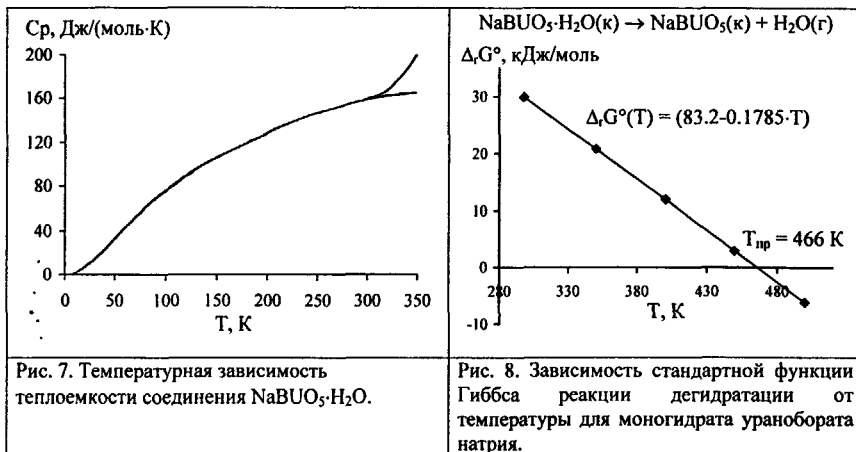
Соединение	$\Delta h^\circ_{1.5 \rightarrow 1}$, кДж/моль	$\Delta h^\circ_{1 \rightarrow 0}$, кДж/моль	$\Delta h^\circ_{1 \rightarrow 0.5}$, кДж/моль	$\Delta h^\circ_{0.5 \rightarrow 0}$, кДж/моль
$LiBUO_4 \cdot nH_2O$	25.8	37.9	35.2	40.6
$NaBUO_4 \cdot nH_2O$		37.3	20.6	54.0
$KBUO_3 \cdot nH_2O$		33.7	32.1 (1→0.2)	40.0 (0.2→0)
$RbBUO_5 \cdot nH_2O$		29.2	31.3 (1→0.25)	22.8 (0.25→0)
$CsBUO_5 \cdot nH_2O$		26.1	14.8	37.4
Среднее значение	25.8	32.8	26.8	39.0

Таблица 12. Инкременты энтальпий дегидратации соединений вида $A^{II}(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($A^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba; n=7 \div 0.66$).

Соединение	$\Delta h^\circ_{7 \rightarrow 1}$, кДж/моль	$\Delta h^\circ_{2 \rightarrow 1}$, кДж/моль	$\Delta h^\circ_{1 \rightarrow 0}$, кДж/моль	$\Delta h_{0.66 \rightarrow 0}$, кДж/моль
$Mg(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$	25.3	-	25.0	-
$Ca(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$	-	-	44.6 (1→0.66)	32.5
$Sr(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$	-	11.9	25.5	
$Ba(BUO_3)_2 \cdot nH_2O$	-	23.4	27.7	
Среднее значение	25.3	17.7	30.7	32.5

Анализ представленных величин позволяет выделить в ураноборатах щелочных и щелочноземельных металлов два типа молекул воды, различающихся между собой по энергетике их удержания в структуре соединений: молекулы, связанные за счет ион-дипольного взаимодействия с атомом щелочного или щелочноземельного металла и координированные на атом бора. Установлено, что инкременты энтальпий дегидратации зависят от трех факторов: 1) от вида координирующего атома; 2) от вида межслоевого катиона; 3) от содержания воды в кристаллогидрате.

Изучение температурной зависимости теплоемкости моногидрата уранобората натрия (рис.7) и вычисление термодинамических функций процессов гидратации – дегидратации ($\Delta_r G_{\text{гидр}}^\circ(298.15) = -21.0 \pm 7.0$ кДж·моль⁻¹) приводят к выводу о большей термодинамической стабильности кристаллогидратов, чем безводных соединений в системе ураноборат – вода.



Термодинамический анализ реакций термораспада ураноборатов щелочных металлов (реакции 5, 6) позволяет сделать вывод, что исследуемые соединения термодинамически устойчивы до высоких температур ($T_{\text{пр}} < 1300\text{K}$). Это обстоятельство позволяет рассматривать класс ураноборатов как возможные термостабильные формы связывания радионуклидов природного и техногенного происхождения. Также в работе показано, что безводные уранобораты щелочных металлов характеризуются ограниченной смесимостью в твердой фазе. Образующиеся твердые растворы являются фазовыми и функциональными аналогами индивидуальных соединений. Анализ термохимических данных (табл.13) показал, что твердые растворы на основе ураноборатов щелочных металлов относятся к виду субрегулярных (рис.6).

Таблица 13. Стандартные энтальпии смешения и образования соединений $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{BUO}_5$ при $T=298.15\text{K}$.

$\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{BUO}_5$	$\Delta H_{\text{см}}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
LiBUO_5	0	2272.5 ± 4.0
$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{BUO}_5$	2.2 ± 0.8	2269.0 ± 5.0
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BUO}_5$	5.2 ± 0.8	2260.0 ± 5.0
$\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{BUO}_5$	1.6 ± 0.8	2259.5 ± 5.0
NaBUO_5	0	2257.6 ± 4.0

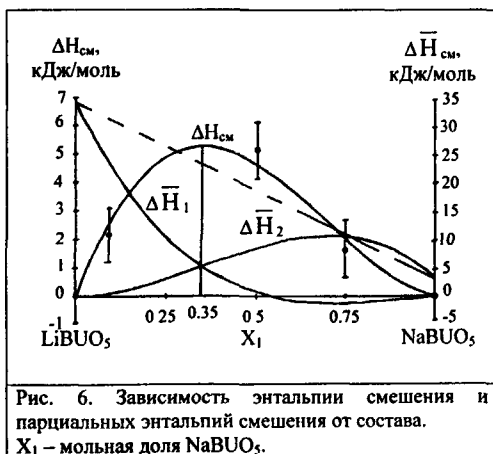


Рис. 6. Зависимость энтальпии смешения и парциальных энтальпий смешения от состава. X_1 — мольная доля NaBUO_5 .

$$\Delta H_{\text{см}} = 3.3X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 + 10.3X_2)$$

$$\Delta H_{\text{см}} = X_1 \bar{\Delta H}_1 + X_2 \bar{\Delta H}_2$$

$$\begin{cases} \bar{\Delta H}_1 = \Delta H_{\text{см}} - X_2 \frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial X_2} \\ \bar{\Delta H}_2 = \Delta H_{\text{см}} + (1 - X_2) \frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial X_2} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \bar{\Delta H}_1 = X_2^2 (61.4X_2 - 27.4) \\ \bar{\Delta H}_2 = X_1^2 (64.7 - 61.4X_1) \end{cases}$$

Таким образом, разработаны методики синтеза ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов. Изучено их строение и физико-химические свойства. Полученные экспериментальные данные позволили решить поставленные задачи и выявить искомые закономерности.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные методики синтеза индивидуальных соединений, образующихся в системах $\text{A}^k[\text{BUO}_5]_k - \text{H}_2\text{O}$, с помощью которых синтезированы полные ряды ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов. Пятнадцать из восемнадцати соединений получены и идентифицированы впервые. Методами химического анализа, рентгенографии,

ИК-спектроскопии и термографии установлен состав и строение синтезированных соединений урана и выявлены закономерности структурообразования в зависимости от вида межслоевого атома и количества молекулярной воды.

2. Структура безводных ураноборатов состава $A^k[BuO_3]_k$ различна и определяется видом межслоевого атома. Для ураноборатов щелочных металлов характерно наличие слоистого характера кристаллической решетки. Слои состава $[BuO_3]_n$ образованы пентагональными бипирамидами UO_7 , которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи, и треугольниками BO_3 , сочленяющими цепи в двумерные слои. В межслоевом пространстве находится атом щелочного металла, координационный полиэдр которого образован слоевыми атомами кислорода. Вхождение в катионную подрешетку щелочноземельных металлов приводит к изменению координационных полиэдров атомов урана и бора и к переходу структуры соединений от слоистого типа к каркасному. Наличие двух модификаций для безводных ураноборатов стронция и бария свидетельствует о возможности реализации этими соединениями как слоистого типа кристаллической структуры – (α -модификация), так и каркасного – (β -модификация).

3. Исследован катионный изоморфизм в ураноборатах щелочных металлов вида A^kBuO_3 . Установлено, что системы на основе ураноборатов щелочных металлов характеризуются ограниченной смесимостью в твердой фазе. Образующиеся твердые растворы имеют слоистую структуру, аналогичную наблюдаемой в индивидуальных соединениях. На основании данных рентгенографии и термохимии сделан вывод, что данные твердые растворы относятся к виду субрегулярных.

4. Установлено, что в системах $A^k[BuO_3]_k - H_2O$ возможно образование кристаллогидратов. Кристаллическая структура гидратированных ураноборатов как щелочных, так и щелочноземельных металлов, имеет слоистый характер. Атомы A^k и молекулы H_2O располагаются в межслоевом пространстве и осуществляют связь слоев. Молекулы H_2O оказывают существенное влияние на

характер и энергетику межслоевого взаимодействия. В структуре исследуемых соединений можно выделить два типа молекул воды. К первому типу относятся молекулы воды, которые формируют координационное окружение межслоевого катиона за счет ион-дипольного взаимодействия, ко второму – молекулы, координированные на атом бора и удерживаемые в структуре соединений более прочными ковалентными связями.

5. Изучение энергетики процессов гидратации – дегидратации ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов показало, что инкременты энтальпий этих реакций, характеризующие энергию взаимодействия молекул воды со структурой, зависят от трех факторов: 1) от вида координирующего атома, 2) от вида межслоевого атома, 3) от содержания воды в кристаллогидрате. Термодинамически стабильными фазами при $T=298.15\text{K}$ являются кристаллогидраты.

6. Методом реакционной калориметрии впервые определены стандартные энтальпии образования при $T=298.15\text{K}$ всех устойчивых кристаллогидратов и безводных фаз ураноборатов щелочных и щелочноземельных металлов. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучены температурные зависимости изобарных теплоемкостей LiBUO_5 , NaBUO_5 , KBuO_5 в интервале $(5-10)\div 300\text{K}$; для $\text{NaBUO}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ такие измерения выполнены при температурах $80-350\text{K}$. Вычисленные термодинамические функции ураноборатов различных металлов позволили количественно охарактеризовать процессы с их участием в реакциях синтеза и распада. Показано, что наиболее эффективным методом синтеза являются реакции в твердой фазе при повышенной температуре. Для осуществления реакции ионного обмена необходимо смещать равновесие в сторону образования продуктов реакции. При анализе устойчивости исследуемых соединений обнаружено, что, наряду с высокой термической устойчивостью, уранобораты щелочных и щелочноземельных металлов гидролизуются в водных растворах минеральных кислот.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Феоктистова О.В. Синтез и исследование соединений состава $\text{LiBUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. //Журнал неорганической химии. 2002. Т.47. №2. С.207-211.
2. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Чупров Л.А. Синтез и исследование ураноборатов состава $\text{A}^I\text{BUO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A^I – щелочные металлы). //Радиохимия. 2003. Т.45. №1. С.11-18.
3. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Сергачева И.В. Синтез, строение и термохимические свойства ураноборатов щелочных металлов. //Журнал общей химии. 2003. Т.73. (Пер. № 1362).
4. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Сергачева И.В. Термохимия ураноборатов щелочных металлов и их кристаллогидратов. //Радиохимия. 2003. Т.45. №2. С.112-115.
5. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Власов Р.А. Изоморфизм в системе $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{BUO}_5$. //Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №8. С.
6. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Гурьева Т.А. Синтез и исследование соединений состава $\text{A}^{II}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A^{II} – Mg, Ca). //Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48. №5. С.724-729.
7. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В. Синтез и исследование ураноборатов щелочноземельных металлов состава $\text{A}^{II}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. //Радиохимия. 2003. Т.45. (Пер. № 7757).
8. Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В. Термохимия ураноборатов щелочноземельных металлов состава $\text{A}^{II}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=7\div 0$). //Радиохимия. 2003. Т.45. (Пер. № 7776).
9. Карякин Н.В., Черноуков Н.Г., Князев А.В., Феоктистова О.В., Алимжанов М.И., Корнева М.А. Термодинамика уранобората натрия. //Журнал физической химии. 2002. Т.76. №3. С.420-423.
10. Карякин Н.В., Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Хомякова В.О., Черноуков Г.Н. Термодинамика уранобората калия. //Журнал физической химии. 2003. Т.77. №1. С.30-33.
11. Карякин Н.В., Черноуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В. Термодинамика уранобората лития. //Журнал физической химии. 2003. Т.77. (В печати).

Подписано в печать 23.06.2003. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Зак. 773. Тир. 100.

Типография Нижегородского госуниверситета
Лицензия № 18-0099
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

2003-A
14349

14349