

**На правах рукописи**

**СЕРГАЧЕВА ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
УРАНОСИЛИКАТОВ И УРАНОГЕРМАНАТОВ d-ПЕРЕХОДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

**02.00.01 - неорганическая химия**

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Нижний Новгород, 2004**

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

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор **Черноруков Николай Георгиевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук **Гавришук Евгений Михайлович (ИХВВ РАН)**

доктор химических наук, профессор **Александров Юрий Арсентьевич (ННГУ)**

**Ведущая организация:** Мордовский государственный университет  
им. Н.П. Огарева (г. Саранск).

Защита состоится « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2004 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 « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2004 г.

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



Сулейманов Е.В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы.

Получение фундаментальных научных знаний о методах синтеза новых соединений, с различными свойствами, изучение химизма процессов с их участием, исследование состава и структуры, измерение основополагающих физико-химических констант и характеристик, установление закономерностей и взаимосвязей между составом, строением соединения и его поведением в различных условиях является одной из важных задач современной химической науки.

Силикаты урана являются широко распространенными минеральными соединениями. Тем не менее, степень изученности большей части этих минералов недостаточна, что объясняется как очень большим сходством морфологических свойств силикатов, так и трудностью выделения их в виде индивидуальных фаз. Практически совершенно не изучены производные германия и урана.

Ураносиликаты и ураногерманаты могут быть отнесены к большому семейству минералоподобных урансодержащих соединений состава  $M^k[UO_2An]_k \cdot nH_2O$  ( $M^k$  — одно-, двух- и трехвалентные металлы;  $An$  —  $BO_3^{3-}$ ,  $HSiO_4^{3-}$ ,  $HGeO_4^{3-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ). Некоторые представители ураносиликатов встречаются в природе (например,  $KHSiUO_6 \cdot H_2O$  - калиевый болтвудит,  $Mg(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  - с к л о д  $Ca(HSiUO_6)_2 \cdot 5H_2O$  - уранофан,  $Cu(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  - купроскладовскит или яхимовит и др.). Имеющаяся в научной литературе информация, посвящена преимущественно производным щелочных и щелочноземельных элементов. Публикации о соединениях d-переходных металлов весьма малочисленны и носят преимущественно минералогический характер.

С учетом изложенного, разработка методик синтеза и комплексное физико-химическое исследование неизвестных ранее представителей ряда  $M^k(UO_2HAn)_k \cdot nH_2O$  ( $M^k$  - d-переходные элементы,  $An$  -  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ ), а также

выявление взаимосвязи между элементным составом соединений, особенностями их строения и свойств представляется весьма актуальным.

### Цель работы.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке методик синтеза ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных металлов ряда  $M^I(UO_2HAn)_x \cdot nH_2O$ ; комплексном исследовании условий синтеза соединений, изучении особенностей их строения и определении физико-химических характеристик, а также в установлении взаимосвязи между различными кристаллохимическими группами.

### Научная новизна полученных результатов.

Диссертационная работа представляет собой комплексное исследование ураносиликатов и ураногерманатов d-переходных элементов с общей формулой  $M^I(UO_2HAn)_x \cdot nH_2O$ , где  $M^I$ -Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La; An -  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ . В результате ее выполнения разработаны методики синтеза, позволившие получить образцы соединений с заданным химическим составом. Соединения  $M^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M^{II}$  – Mn, Co, Ni, Cu, Zn),  $La(HSiUO_6)_3 \cdot 10H_2O$ ,  $M^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M^{II}$  – Mn, Fe, Co, Ni, Zn), их промежуточные кристаллогидраты и безводные фазы получены впервые.

На основании полученных результатов о строении и свойствах синтезированных соединений, использования литературных данных, проведено рассмотрение закономерностей структурообразования в рядах  $M^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot nH_2O$  и  $M^{II}(HGeUO_6)_2 \cdot nH_2O$ .

Определены рентгенографические, ИК-спектроскопические характеристики, пределы термической устойчивости изученных соединений, а также продуктов их дегидратации и термораспада. Установлена роль воды в процессах структурообразования. Впервые по результатам калориметрических измерений определены стандартные энтальпии образования при  $T=298.15K$  соединений состава  $M^I(UO_2HAn)_x \cdot n_1H_2O$ ,  $(UO_2)_2An \cdot n_2H_2O$  ( $M^I$  - 3d-переходные элементы; An -  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ ,  $n_1=6,0$ ;  $n_2=2,0$ ), что позволило рассчитать стандартные энтальпии реакций синтеза и дегидратации с участием

исследуемых соединений.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Методики получения ряда ураносиликатов и ураногерманатов с общей формулой  $M^k(UO_2HAn)_x \cdot nH_2O$ , где  $M^k$ -Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La; An  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ .
2. Исследование синтезированных соединений методами рентгенографии, ИК спектроскопии, термографии и реакционной адиабатической калориметрии.
3. Анализ и сравнение полученных физико-химических характеристик при варьировании анионного и катионного состава изученных соединений.

Практическое значение выполненной работы.

Получены новые неизвестные ранее ураносиликаты как индивидуальные фазы, являющиеся синтетическими аналогами\* природных минералов урана. Сведения об их строении, реакционной способности и основных физико-химических свойствах могут быть использованы для моделирования и контроля за поведением урана в природной среде. Ураногерманаты могут выступать в виде модельных систем соответствующих ураносиликатных соединений при решении поставленных задач, поскольку при одинаковом функциональном составе и строении производные кремния и германия обладают похожими физико-химическими свойствами.

Полученные результаты представляют фундаментальный научный интерес и практическую значимость в связи с установлением кристаллохимических закономерностей формирования минералоподобных соединений радиоактивных элементов и изоляцией урана техногенного происхождения от среды обитания человека.

Приведенные в диссертации рентгенографические, ИК спектроскопические, термические и термохимические данные могут быть использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

### **Апробация работы.**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международной (Международная конференция. «Ломоносов-2003». Москва, 2003) и всероссийских конференциях («Молодежь и Химия», Красноярск, 2003; Четвертая Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2003», Озерск, 2003; Всероссийский научный симпозиум по термодинамике и калориметрии; Н.Новгород, 2004). Отдельные результаты работы докладывались на конференциях молодых ученых (Седьмая нижегородская сессия молодых ученых. Дзержинск, 2002, Седьмая конференция молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода. Н.Новгород, 2003).

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано 4 тезисов докладов, 5 статей в центральных академических журналах: Журнале неорганической химии и Радиохимии, 2 статьи направлены в печать:

Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В. Исследование соединений ряда  $A^{II}(HSiUO_6)_2 \cdot nH_2O$  ( $A^{II}$ -Mn, Co, Ni, Cu, Zn). // Журнал неорганической химии. 2004. (В печати).

Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В., Нипрук О.В., Гурьева Т.А. Синтез и исследование соединений состава  $La(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ . // Журнал неорганической химии. 2004. (В печати).

### **Объем и структура диссертации -**

Диссертационная работа изложена на 118 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. В работе содержится 42 рисунка и 18 таблиц в основном тексте, а также 16 таблиц в приложении.

## **Основное содержание работы**

### **Глава I. Синтез, строение и свойства ураносиликатов и ураногерманатов (обзор литературы)**

В данной главе представлены имеющиеся в литературе сведения о синтезе, строении и физико-химических свойствах ураносиликатов и ураногерманатов

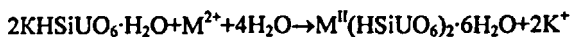
различных кристаллохимических групп. Как показал литературный обзор, к началу выполнения диссертационной работы имелось достаточное количество публикаций о производных щелочных и щелочноземельных металлов, в то время как исследование ураносиликатов и ураногерманатов 3d-элементов носит фрагментарный характер. Сведения о производных трехвалентных металлов в литературе отсутствуют. В связи с этим были сформированы следующие задачи:

1. Разработать методики синтеза ураносиликатов и ураногерманатов 3d-переходных элементов.
2. Показать возможность образования ураносиликатов с включением в состав металлов со степенью окисления (+3).
3. Исследовать синтезированные соединения методами рентгенографии, ИК спектроскопии и термографии.
4. Определить стандартные термодинамические функции ураносиликатов и ураногерманатов 3d-переходных элементов, а также содиита и его германиевого аналога.
5. Установить закономерности структурообразования в ряду соединений с общей формулой  $M^k(VO_2HAn)_k \cdot nH_2O$  ( $M^k$  - одно-, двухвалентные металлы,  $An - SiO_4^{4-}, GeO_4^{4-}$ ).
6. Установить структурно-родственные взаимосвязи между ураносиликатами различных кристаллохимических групп.

## **Глава II. Используемые реактивы, методики синтеза, аппаратура и методы исследования ураносиликатов и ураногерманатов**

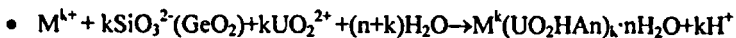
Для получения ураносиликатов и ураногерманатов использовали три метода синтеза: метод ионного обмена, метод осаждения из раствора и метод разложения в гидротермальных условиях. Выбор того или иного метода синтеза был обусловлен необходимостью получения соединений заданного состава и строения с достаточной степенью кристалличности и химической чистоты.

1. Ионный обмен:



$M^{II} - Co, Ni, Cu, Zn (t=90-130^{\circ}C)$

## 2. Осаждение из раствора:

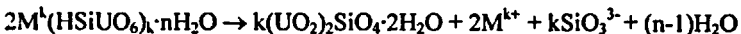


$M^{II} - La, Mn, An=SiO_4^{4-} (t=90-130^{\circ}C);$

$M^{II}-Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, An=GeO_4^{4-} (t=5-90^{\circ}C)$



## 3. Реакция разложения в гидротермальных условиях:



$M^I - NH_4, Ni, Cu, Zn, (pH = 3.5, t=200^{\circ}C)$

Как показали исследования существуют два фактора, влияющих на протекание реакции синтеза изучаемых соединений: количественное соотношение исходных реагентов и температура.

Большинство ураносиликатов (кобальта, никеля, меди и цинка) были синтезированы методом ионного обмена в гидротермальных условиях в температурном интервале 90-130°C. Выше 130°C производные никеля, меди и цинка переходят в ураносиликат другой кристаллохимической группы - соддиит, как более устойчивую форму. В качестве ионообменной матрицы использовали ураносиликат калия. Оптимальное количественное соотношение  $KHSiUO_6 \cdot H_2O$  и соли 3d-элемента составляло  $\nu(K^+):\nu(M^{2+})=1:10$ . Меньшее содержание соли двухвалентного элемента увеличивает время синтеза, а избыток приводит к образованию слоистого соединения неизвестного состава. В случае синтеза ураносиликата марганца и лантана использовали реакцию осаждения из раствора. На наш взгляд, такая особенность связана с относительно большим ионным радиусом данных катионов.

Ураносиликат железа не был получен, по причине большой окислительной способности  $Fe^{2+}$ , и как следствие возникновение в ходе синтеза - окислительно-восстановительной пары  $Fe^{2+} + U^{6+} \rightarrow Fe^{3+} + U^{4+}$ .

Все ураногерманаты 3d-переходных элементов получали по реакции осаждения при меньших температурах (5-90°C) по сравнению, с



ураносиликатами аналогичного состава. В ходе синтеза ураногерманатов каких-либо конкурирующих реакций не наблюдалось.

Получение  $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (содииита) осуществляли по реакции гидролиза ураносиликата аммония водным раствором хлорной (или соляной) кислоты с  $\text{pH}=3.5$  в гидротермальных условиях при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 15 часов.

Синтез германиевого аналога содииита  $(\text{UO}_2)_2\text{GeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осуществляли по реакции осаждения из раствора, содержащего стехиометрические количества растворимой модификации оксида германия и ацетата уранила. Полученный раствор выдерживали в гидротермальных условиях при температуре  $130^\circ\text{C}$  в течение 15 часов.

Химическую чистоту синтезированных соединений контролировали по содержанию примесей в используемых для синтеза реагентах. С учетом того, что в синтезах использовали реактивы квалификации 'не ниже «ХЧ» и исключали загрязнение химическими примесями оборудования и химической посуды, содержание химических примесей в ураносиликатах и ураногерманатах не превышало 1.5-2.0%.

Элементный состав ураносиликатов и ураногерманатов устанавливали спектрофотометрическим методом, используя методики, описанные в литературе. Количество воды в полученных кристаллогидратах  $\text{M}^k(\text{UO}_2\text{HAn})_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{UO}_2)_2\text{An} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  определяли гравиметрическим методом при прокаливании образца массой 0.2-0.3г в бюксе при  $550^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Рентгенограммы порошкообразных образцов исследуемых соединений записывали на дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение  $\text{CoK}_\alpha$ , железный фильтр, сцинтиляционный счетчик) в области углов  $2\theta$   $10^\circ+60^\circ$ . Содержание основной, фазы ураносиликатов и ураногерманатов было не ниже 98%. Для контроля обратимых фазовых переходов в ураносиликатах и ураногерманатах одно- и двухвалентных металлов в интервале  $80 - 400^\circ\text{C}$  использовали нагревательную приставку к рентгеновскому дифрактометру. ИК спектры соединений

регистрировали на приборе FT-IR Spectrometer PARAGON 500 фирмы Perkin Elmer в диапазоне волновых чисел 4000 - 400см<sup>-1</sup> с разрешением 4см<sup>-1</sup> и числом сканирования - 16. Все высшие кристаллогидраты готовили в виде таблеток с КВг, а промежуточные кристаллогидраты и безводные соединения, являющиеся гигроскопичными, прокаливали при соответствующих температурах и перетирали в вазелиновом масле. Для определения гидратного числа в полученных образцах использовали динамический метод термического анализа. Исследование в динамических условиях проводили с помощью дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY в атмосфере воздуха. Регистрировали термогравиметрическую, дифференциально-термическую кривые и кривую температуры.

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%.

### Глава III. Синтез, строение и свойства соединений состава

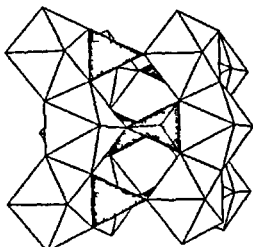
#### **$M^k(VO_2HAn)_k \cdot nH_2O$ и $(VO_2)_2An \cdot nH_2O$ ( $M^k$ - d-переходные элементы, $An$ - $SiO_4^{4-}$ , $GeO_4^{4-}$ )**

По данным химического анализа синтезированные нами соединения могут быть представлены в виде следующих формул:  $M^{II}O \cdot 2Si(Ge)O_2 \cdot 2UO_3 \cdot 7H_2O$  ( $M^{II}$  - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn),  $\frac{1}{2}La_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3UO_3 \cdot 11.5H_2O$  и  $2UO_3 \cdot Si(Ge)O_2 \cdot 2H_2O$ .

Согласно результатам гравиметрического анализа количество молекулярной воды в составе ураносиликатов и ураногерманатов 3d-переходных элементов одинаково. Ураносиликат лантана имеет относительно большое гидратное число по сравнению с ураносиликатами двухвалентных металлов, что вполне объяснимо большой координационной ёмкостью атома лантана.

По представленным в литературе данным рентгеноструктурного анализа, все ураносиликаты и ураногерманаты группы уранофана имеют слоистое

строение. Определяющую роль в структуре соединений состава  $M^k(UO_2HAn)_x \cdot nH_2O$  играет уранильная группировка, которая склонна к образованию экваториальных связей с анионами, вследствие чего формируются слоистые структуры. Основной строительной единицей слоя являются цепочки,



**Рис.1. Строение ураносиликатного и ураногерманатного слоя состава  $[HSi(Ge)UO_6]^{2-}_{\infty}$  (данные литературы)**

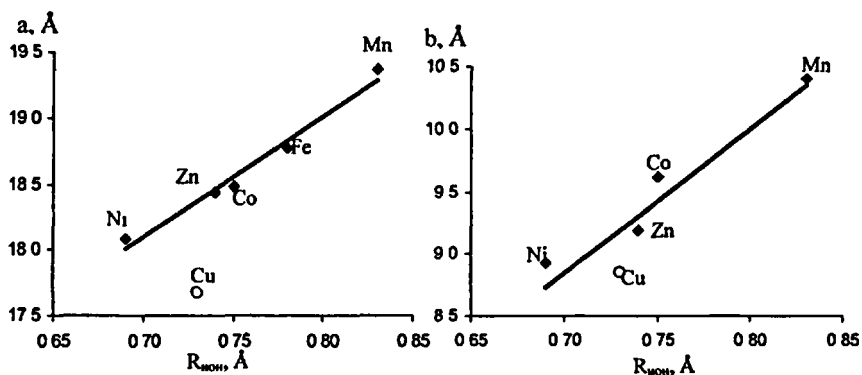
образованные координационными полиэдрами атомов урана, представляющими собой пентагональные бипирамиды и соединенными между собой по общему ребру (рис.1). Параллельно расположенные ураносодержащие цепи связаны между собой с помощью тетраэдров кремния (германия) в двумерные слои. В их

связывании также, принимают участие атомы металлов и молекулы воды, которые находятся в межслоевом пространстве. Различие в строении соединений группы уранофана обусловлено заселением различных кристаллографических позиций межслоевыми атомами, что связано с влиянием природы последнего, а именно его размером, электронным строением и энергетическими параметрами.

Кристаллическая структура соддиита и его германиевого аналога представляет собой трехмерный каркас с многочисленными полостями, основу которого составляют уранокислородные цепочки, подобно ураносиликатам группы уранофана. Однако в отличие от последних в образовании слоев принимают участие цепочки, находящиеся в разных плоскостях. Структурной особенностью соддиита следует считать наличие молекулы воды в одной из вершин уранового полиэдра.

Проведенное рентгенографическое исследование показало фазовую аналогию синтезированных нами ураносиликатов и ураногерманатов 3d-элементов. По результатам индцирования - нами вычислены параметры элементарных ячеек для ураносиликатов в триклинных осях, для

ураногерманатов в моноклинных осях, для силиката и германата уранила в ромбических осях. В качестве прототипа при индцировании производных d-переходных металлов выбран гексагидрат ураногерманата меди, гексагидрат ураносиликата меди (купроскладовскит) и гексагидрат ураносиликата магния (склодовскит), для которых в литературе имеются данные РСТА. При сравнении рентгенометрических характеристик в ряду соединений 3d-переходных элементов с увеличением радиуса межслоевого катиона увеличивается объем элементарной ячейки, а также растет параметр, отвечающий за межслоевое расстояние (рис.2).



**Рис.2. Зависимость межслоевого параметра ураногерманатов (а) и ураносиликатов (б) от размера иона 3d-переходного элемента**

Примечательным является то, что наименьшее значение межслоевого расстояния наблюдается в структуре производных меди. На наш взгляд, подобная аномалия связана с возможностью заселения различных кристаллографических позиций межслоевыми атомами, например, атом меди в структуре купроскладовскита и его германиевого аналога расположен в межслоевом пространстве непосредственно под вершинами пентагональных бипирамид урана, тогда как катионы в производных других 3d-переходных элементов связаны с тетраэдром кремния (германия) и являются структурными аналогами склодовскита. Обращает на себя внимание минимальное значение

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек ураносиликатов и ураногерманатов

соединение	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	V, Å <sup>3</sup>
Mn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.401(3)	10.414(9)	7.022(4)	$\alpha=119.7(1)$ $\beta=86.6(1)$ $\gamma=106.0(1)$	450.0 (4)
Co(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.664(7)	9.628(7)	6.551(8)	$\alpha=116.5(1)$ $\beta=86.9(1)$ $\gamma=105.2(1)$	416.6 (6)
Ni(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.79(4)	8.93(2)	6.18(2)	$\alpha=105.4(3)$ $\beta=89.2(3)$ $\gamma=103.1(2)$	403 (1)
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.03(3)	8.89(2)	6.66(1)	$\alpha=109.6(2)$ $\beta=90.4(4)$ $\gamma=105.8(3)$	375 (2)
Cu(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O*	7.052(5)	8.267(8)	6.655(5)	$\alpha=109.2$ $\beta=89.8$ $\gamma=110.0$	382.9 (9)
Zn(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.92(2)	9.19(2)	6.59(4)	$\alpha=108.7(2)$ $\beta=84.2(2)$ $\gamma=104.6(2)$	439 (1)
La(HSiUO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7.466(8)	10.43(1)	6.909(6)	$\alpha=117.5(1)$ $\beta=97.0(1)$ $\gamma=97.0(1)$	449.1(5)
Mn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	19.37(1)	7.188(8)	6.915(9)	$\beta=107.2(2)$	919.0(3)
Fe(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.78(1)	7.18(1)	6.81(1)	$\beta=110.2(1)$	862.3(2)
Co(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.48(1)	7.204(4)	6.363(5)	$\beta=108.7(1)$	802.4(7)
Ni(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.09(1)	6.895(6)	6.45(1)	$\beta=114.3(2)$	733.6 (6)
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	17.677(8)	7.147(2)	6.823(2)	$\beta=112.9(1)$	794.1(4)
Cu(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O**	17.660(20)	7.148(4)	6.817(7)	$\beta=112.8(2)$	793.6(5)
Zn(HGeUO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	18.438(6)	7.090(2)	6.472(2)	$\beta=114.2(1)$	770.2 (9)
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8.34(1)	11.20(1)	18.69(2)	-	1745.8(2)
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O*	8.297(2)	11.219(4)	18.661(4)	-	1737.0(3)
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8.220(3)	11.411(6)	19.465(2)	-	1825.6(8)
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O**	8.179(2)	11.515(5)	19.397(4)	-	1826.8(7)

\* - литературные данные (структуры расшифрованы с природных минералов)

\*\* - литературные данные

объёма элементарной ячейки для ураносиликата меди, что указывает на высокую плотность данного минералоподобного соединения.

Проведенное нами ИК спектроскопическое исследование показало, что все синтезированные ураносиликаты и ураногерманаты в ряду 3d-переходных элементов являются функциональными аналогами. В ИК спектрах этих соединений можно выделить четыре спектральные области, в которых

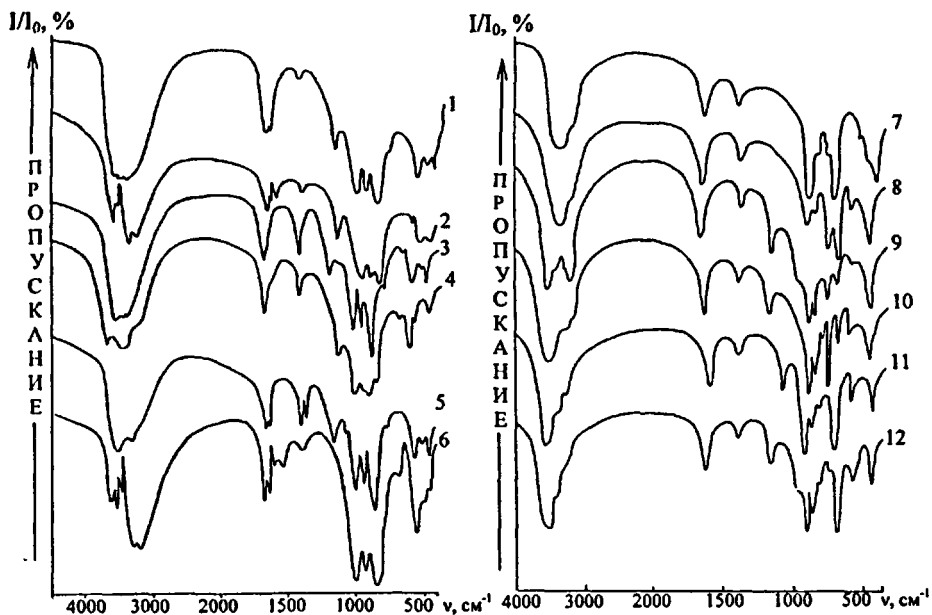


Рис.3. ИК спектры соединений:  $\text{Mn}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{Co}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{Ni}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{Cu}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4),  $\text{Zn}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5),  $\text{La}(\text{HSiUO}_6)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (6),  $\text{Mn}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7),  $\text{Fe}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (8),  $\text{Co}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (9),  $\text{Ni}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10),  $\text{Cu}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (11),  $\text{Zn}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (12).

проявляются колебания кремниевого или германиевого тетраэдра, гидроксогруппы, уранильной группы и молекулярной воды (рис.3).

Существенное количество полос в области валентных и деформационных колебаний тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{GeO}_4$  указывает на неодинаковые длины связей Si-O и Ge-O в соответствующих полиэдрах, что согласуется с данными

рентгеноструктурного анализа. Положения полос, отвечающих этим колебаниям, в спектрах ураносиликатов и ураногерманатов различаются в среднем на  $270 \text{ см}^{-1}$ , вследствие большей длины связи Ge-O в сравнении с Si-O. В составе кремниевого и германиевого полиэдров один атом кислорода замещен на OH-группу, в которой атом водорода достаточно прочно связан с кислородом ковалентной связью. Наличие данной полосы в ИК спектрах изученных соединений подтверждает низкую симметрию ортогруппировки.

При отнесении полосы, отвечающей за колебание уранильной группировки, максимальное значение волнового числа  $\nu_{as}(\text{UO}_2)$  в рядах рассматриваемых соединений принадлежит производным меди (рис.4). Данный факт еще раз подтверждает особенность кристаллографической позиции центрального атома в структурах купроскладовскита и его германиевого аналога. Так, в данных соединениях наблюдается цепочка **U-O-Cu-O-U** с включением в координационное окружение атома меди атомов кислорода уранильной группы, тогда как в других соединениях подобного состава в координационное окружение атома металла входят атомы кислорода силикатного (германатного) тетраэдра, и цепочка принимает следующий вид **Si(Ge)-O-Met-O-Si(Ge)**.

Сопоставление спектров ураносиликатов и ураногерманатов 3d-элементов указывает на смещение полосы, определяющей колебания < группы  $\text{UO}_2^{2+}$ , в

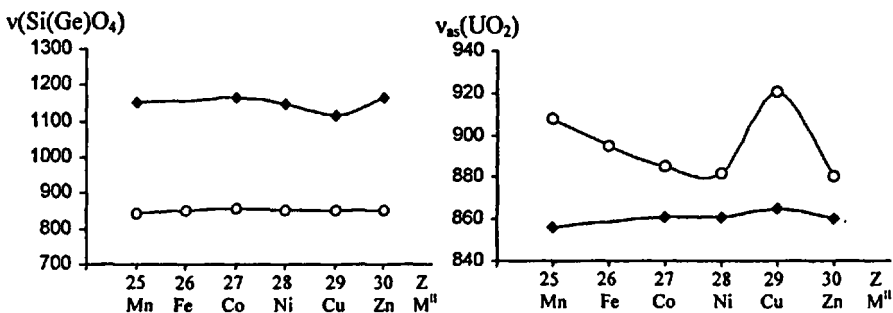


Рис.4. Изменение положения частот  $\nu(\text{Si(Ge)O}_4)$  и  $\nu_{as}(\text{UO}_2)$  в ураносиликатах (темные точки) и ураногерманатах (светлые точки) 3d-переходных элементов от порядкового номера

низкочастотную область для производных кремния (рис.4). Согласно данным РСТА для ураносиликата и ураногерманата меди средняя длина связи U-O в уранильной группировке в структуре купроскладовскита больше на 0.01 Å. Напротив, связи Si-O заметно короче, чем связи Ge-O, на что указывает смещение полос, отвечающих колебаниям тетраэдров GeO<sub>4</sub> в длинноволновую область спектра (рис.4). Таким образом, происходит перераспределение длин связей, а как следствие электронной плотности, в слоях с целью стабилизации их структуры и сохранения принципов компоновки полиэдров в них.

Молекулы воды в составе изучаемых соединений разделены нами по энергетике взаимодействия на три типа. Первый тип - координационная вода, кислород которой входит в координационное окружение центрального атома, характерна для ураносиликатов и ураногерманатов как группы уранофана, так и группы соддиита. Второй тип - кристаллизационная вода удерживается в межслоевом пространстве с помощью слабых водородных связей и встречается только в кристаллогидратах производных d-элементов. Последний тип воды характерен для ураносиликата лантана, который имеет относительно большое гидратное число по сравнению с ураносиликатами 3d-элементов. Часть воды в нем проявляя полную молекулярную индивидуальность, удерживается слабыми вандерваальсовыми связями, а при дегидратации первой удаляется из структуры.

Совместное исследование методами высокотемпературной рентгенографии и термографии позволило впервые выделить промежуточные кристаллогидраты, безводные соединения и привести их соответствующие рентгенографические, ИК спектроскопические и термические характеристики.

Установлено, что термораспад всех изучаемых соединений включает несколько стадий. Первая стадия дегидратации для всех ураносиликатов и ураногерманатов 3d-переходных элементов независимо от вида межслоевого катиона сопровождается отщеплением трех молекул кристаллизационной воды, в результате образуются тригидраты, которые на воздухе в течение суток вновь переходят в гексагидраты. Постадийное удаление молекул воды приводит к последовательному уменьшению межслоевого расстояния (рис.5), которое



контролировалось нами по смещению слоевых дифракционных максимумов отражения. Зависимость межслоевого расстояния от гидратного числа для производных кремния и германия имеет линейный характер (рис.5), как и для ранее изученных ураноарсенатов, уранофосфатов и уранованадатов подобного состава. Это указывает на то, что молекулярная вода в данных соединениях не играет структуроопределяющей роли.

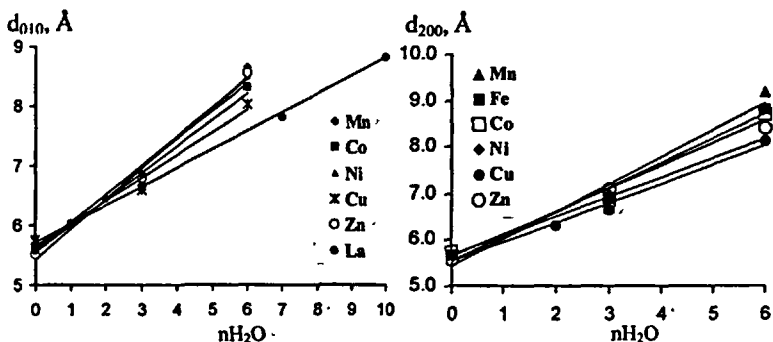


Рис.5. Зависимость межслоевого расстояния ураносиликатов ( $d_{010}$ ) и ураногерманатов ( $d_{200}$ ) d-элементов от гидратного числа

При дальнейшем нагревании тригидратов происходит удаление воды, входящей в координационное окружение 3d-переходного элемента, в результате образуются безводные соединения. При удалении последних трех молекул воды межслоевое расстояние в среднем уменьшается на 0.6-Å, что приблизительно равно разности радиусов молекулы воды и 3d-переходного элемента. Исключением является ураносиликат марганца и ураногерманат меди, для которых возможна ещё одна стадия дегидратации переход тригидрата в дигидрат. Безводные фазы менее гигроскопичны, чем промежуточные кристаллогидраты, и переходят в исходные кристаллогидраты только при непосредственном контакте с водой. Более высокая термическая стабильность характерна для германийсодержащих производных по сравнению аналогичными соединениями кремния из-за координационной- ненасыщенности атомов германия, которая отчасти компенсирована электронной плотностью молекул воды.

Дегидратация ураносиликата лантана включает большее количество промежуточных стадий (образование гептагидрата, тригидрата, моногидрата) по причине повышенного содержания молекул воды по сравнению с производными 3d-переходных элементов. Следует отметить, что границы температурных интервалов существования тригидратов и безводных фаз ураносиликатов лантана и 3d-переходных элементов сопоставимы.

Таблица 2. Температурная область существования соединений



соединение	$t_H + t_K, ^\circ C$	соединение	$t_H + t_K, ^\circ C$
<b>Ураносиликаты</b>			
Mn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$	Ni(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$
Mn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 140	Ni(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 180
Mn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150 + 200	Ni(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	200 + 360
Mn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	220 + 400	Cu(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 50$
Co(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$	Cu(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	80 + 200
Co(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 160	Cu(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	220 + 380
Co(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	180 + 300	Zn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$
La(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 50$	Zn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 150
La(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	80+110	Zn(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	160 + 260
La(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	130+170	(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150 + 300
La(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	200+260	(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	360 + 460
La(HSiVO <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	280+400		
<b>Ураногерманаты</b>			
Mn(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$	Ni(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$
Mn(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 300	Ni(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 250
Mn(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	330 + 600	Ni(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	280 + 425
Fe(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$	Cu(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$
Fe(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 250	Cu(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 140
Fe(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	275 + 350	Cu(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	150 + 300
Co(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$	Cu(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	350 + 600
Co(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 225	Zn(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$t_{KOM} + 80$
Co(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	275 + 350	Zn(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100 + 200
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170 + 320	Zn(HGeVO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	225 + 350
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>	380 + 470		

ИК спектры исходных и промежуточных кристаллогидратов в целом однотипны. В то время, как при образовании безводных соединений

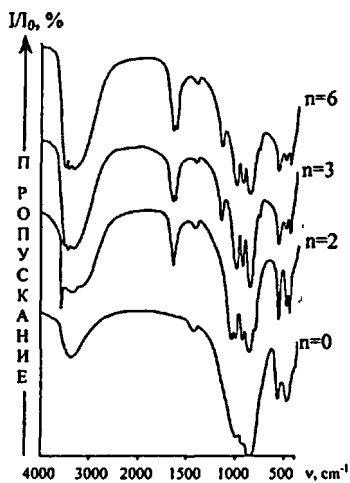


Рис.6. ИК - спектры соединений .  
 $Mn(HSiUO_6)_2 \cdot nH_2O$

наблюдается вырождение и уширение полос поглощения, отвечающих за колебание тетраэдра кремния и германия (рис.6). Это свидетельствует в пользу того, что в ходе дегидратации всех соединений происходит искажение и понижение точечной симметрии полиэдров.

При нагревании выше-  $500^{\circ}C$  в кристаллической структуре соединений группы уранофана протекают необратимые процессы конденсации ОН- групп в тетраэдрах, что сопровождается разрушением ураноанионных слоев и образованием аморфных фаз. Одним из конечных продуктов термораспада для большинства рассматриваемых соединений является  $U_3O_8$ .

На первой стадии термораспада силиката и германата уранила происходит дегидратация с образованием безводных аморфных продуктов. Одностадийность процесса связана с кристаллографической эквивалентностью двух молекул воды в структуре, а практически одинаковые температуры дегидратации независимо от аниона связаны с одинаковым характером взаимодействия молекул воды со структурой. Невозможность кристаллизации безводных соединений обусловлена с возникающей координационной ненасыщенностью урана в результате удаления воды из пентагональной бипирамиды,  $UO_6(H_2O)$ . Подобный эффект, наблюдается в уранилсульфатах двухвалентных металлов. На второй стадии термораспада силиката и германата уранила происходит удаление кислорода, связанное частичным восстановлением урана до четырехвалентного состояния.

ИК спектры безводных силикатов и германатов уранила имеют ряд

аналогичных отличий от спектров кристаллогидратов, как и в случае производных 3d-переходных элементов. В качестве особенности можно отметить смещение полосы, соответствующей антисимметричным колебаниям уранильной группировки, в сторону больших волновых чисел. Это обстоятельство позволяет утверждать, что уран переходит из пентагональной бипирамиды  $UO_6(H_2O)$  в тетрагональную бипирамиду  $UO_6$ .

Для обоснования выбора оптимальных условий синтеза, количественной оценки энергетики взаимодействия молекулярной воды в структуре и термостабильности исследуемых соединений были определены их стандартные энтальпии образования (табл.3). Полученные величины позволили нам провести термохимический анализ реакций синтеза и дегидратации.

**Таблица 3. Стандартные энтальпии образования ураносиликатов и ураногерманатов 3d-переходных элементов, калия, силиката и германата уранила. (кДж/моль), T=298.15K**

соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$	соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$
$Mn(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6797.5 \pm 9.5$	$Mn(HSiUO_6)_2$ (к)	$4940.0 \pm 10.0$
$Fe(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	(6657.5)	$Fe(HSiUO_6)_2$ (к)	(4798.5)
$Co(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6517.0 \pm 12.0$	$Co(HSiUO_6)_2$ (к)	$4655.5 \pm 13.0$
$Ni(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6425.5 \pm 12.0$	$Ni(HSiUO_6)_2$ (к)	$4564.5 \pm 13.0$
$Cu(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6400.0 \pm 12.0$	$Cu(HSiUO_6)_2$ (к)	$4540.0 \pm 12.0$
$Zn(HSiUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6588.0 \pm 12.0$	$Zn(HSiUO_6)_2$ (к)	$4727.0 \pm 12.0$
$Mn(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6089.0 \pm 11.0$	$Mn(HGeUO_6)_2$ (к)	$4227.5 \pm 11.0$
$Fe(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$6015.0 \pm 11.0$	$Fe(HGeUO_6)_2$ (к)	$4150.0 \pm 11.0$
$Co(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$5945.0 \pm 11.0$	$Co(HGeUO_6)_2$ (к)	$4074.5 \pm 11.0$
$Ni(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$5865.5 \pm 11.0$	$Ni(HGeUO_6)_2$ (к)	$3997.0 \pm 11.0$
$Cu(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$5825.5 \pm 11.0$	$Cu(HGeUO_6)_2$ (к)	$3961.5 \pm 11.0$
$Zn(HGeUO_6)_2 \cdot 6H_2O$ (к)	$5997.0 \pm 11.0$	$Zn(HGeUO_6)_2$ (к)	$4135.5 \pm 11.0$
$(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$ (к)	$3859.0 \pm 4.0$	$(UO_2)_2SiO_4$ (ам)	$3191.5 \pm 4.0$
$(UO_2)_2GeO_4 \cdot 2H_2O$ (к)	$3936.0 \pm 4.0$	$(UO_2)_2GeO_4$ (ам)	$3266.5 \pm 4.0$
$KHGeUO_6 \cdot 2H_2O$ (к)	$2915.0 \pm 5.0$	$KHSiUO_6 \cdot H_2O$ (к)*	$2958.0 \pm 4.5$

\*- литературные данные

Абсолютные значения стандартных энтальпий образования гексагидратов производных 3d-элементов и их соответствующих безводных соединений симбатно изменяются с увеличением порядкового номера элемента (рис.7), что косвенно свидетельствует об однотипности химических связей в анионной! подрешетке соединений и их изоструктурности.

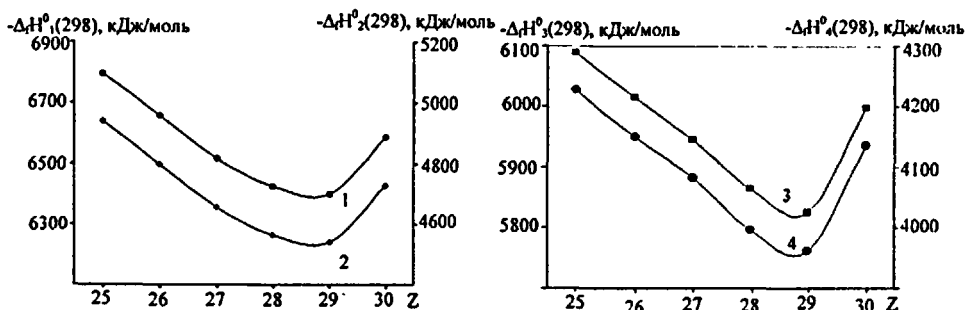


Рис.7. График зависимости энтальпии образования шестиводных ураносиликатов (1), ураногерманатов (3) и их безводных фаз (2,4) от порядкового номера элемента

По величинам энтальпий растворения безводных соединений и соответствующих исходных кристаллогидратов вычисляли энтальпии реакции дегидратации кристаллогидратов (табл.4).

Таблица 4.Стандартные энтальпии дегидратации высших кристаллогидратов ураносиликатов и ураногерманатов до безводных фаз (кДж/моль), T=298.15K

соединение	$\Delta_{\text{дег}}H^{\circ}(298)$	
	An=SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	An=GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
Mn(UO <sub>2</sub> HAn) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (к)	142.0 ± 2.0	146.5 ± 3.0
Fe(UO <sub>2</sub> HAn) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (к)	(144)	150.0 ± 3.0
Co(UO <sub>2</sub> HAn) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (к)	146.5 ± 3.0	155.5 ± 3.0
Ni(UO <sub>2</sub> HAn) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (к)	146.0 ± 2.5	153.5 ± 3.0
Cu(UO <sub>2</sub> HAn) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (к)	145.0 ± 3.0	149.0 ± 3.0
Zn(UO <sub>2</sub> HAn) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (к)	144.0 ± 3.0	146.5 ± 3.0
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> An·2H <sub>2</sub> O (к)	96.0 ± 2.0	97.5 ± 2.0

Следует отметить, что для ураносиликатов и ураногерманатов 3d-переходных металлов зависимость энтальпии дегидратации от порядкового.

номера межслоевого катиона имеет вид кривой с максимумом (рис.8). Аналогичные зависимости обнаружены на уранилсульфатах элементов 3d-переходных элементов. Таким образом, устойчивость аквакомплексов в изученных классах соединений уменьшается в ряду производных  $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow$

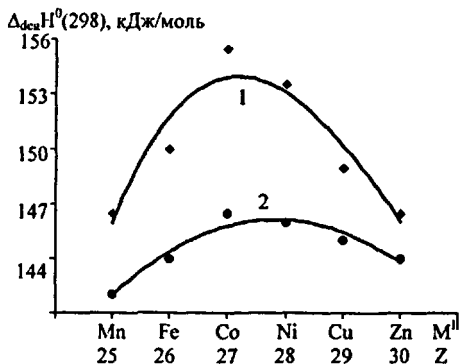


Рис.8. Зависимость энтальпии дегидратации ураносиликатов (2) и ураногерманатов (1) от порядкового номера элемента

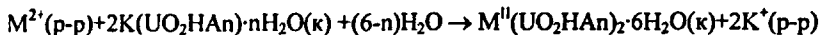
$\text{Fe} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Mn}$  и не зависит от анионного состава. Отличие проявляется только в кривизне функции.

Для представителей группы соддита также были определены стандартные энтальпии образования и энтальпии реакции дегидратации. Близкие в пределах ошибки эксперимента значения

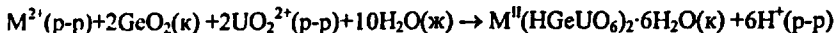
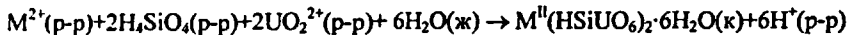
энтальпии реакции дегидратации в совокупности с данными рентгенографии, ИК спектроскопии и термографии свидетельствуют об одинаковом механизме процессов удаления молекул воды. Столь высокие значения данной термодинамической функции связаны с суммированием двух эндотермических процессов - дегидратации и разрушения кристаллической решетки.

По экспериментальным результатам проведен термохимический анализ реакций синтеза.

1) синтез методом ионного обмена (1)



2) синтез методом осаждения из раствора (2)



3) реакция разложения (3)

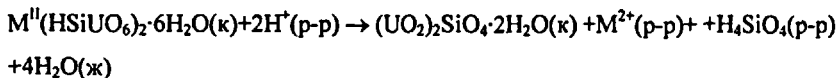
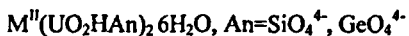


Таблица 5. Стандартные энтальпии реакций синтеза (1-3) соединений состава



M <sup>II</sup>	Δ <sub>r</sub> H°(298), кДж/моль				
	Реакция (1)		Реакция (2)		Реакция (3)
	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
Mn	-22.5 ± 13.0	28.0 ± 12.0	90.5 ± 11.0	137.0 ± 12.0	117.5 ± 10.5
Fe	(-15.5)	-30.5 ± 12.0	(97.5)	78.0 ± 12.0	(-111.0)
Co	94.5 ± 15.0	8.5 ± 12.0	207.5 ± 13.0	117.5 ± 12.0	1.0 ± 13.0
Ni	182.5 ± 15.0	85.0 ± 12.0	295.5 ± 13.0	193.5 ± 12.0	-87.5 ± 13.0
Cu	88.0 ± 15.0	4.5 ± 12.0	201.0 ± 13.0	133.5 ± 12.0	7.5 ± 13.0
Zn	120.5 ± 15.0	54.0 ± 12.0	233.5 ± 13.0	162.5 ± 12.0	-25.5 ± 13.0

Как следует из полученных результатов (табл.5), синтез для большинства рассматриваемых соединений методом осаждения из раствора и методом ионного обмена являются эндотермическими процессами, за исключением ураносиликата марганца и ураногерманата железа в случае реакции (1). В лабораторных условиях нами были осуществлены те процессы, для которых энтальпия реакции меньше 200кДж/моль, а для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции синтез проводили при повышенной температуре или большей концентрации внедряемого катиона.

Для изучения взаимосвязи между кристаллохимическими группами уранофана-казолита и соддиита нами была рассмотрена реакция (3). Экзотермичность данной реакции для ураносиликатов никеля и цинка позволяет предположить, что последние, как термодинамически менее устойчивые фазы, будут переходить в силикат уранила. Практическое изучение поведения ураносиликатов 3d-переходных металлов в гидротермальных условиях при 130°С показало, что только производные никеля и цинка в течение 5 часов переходят в синтетический аналог минерала соддиита.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза индивидуальных соединений ряда  $M^{II}(UO_2HAn)_x \cdot nH_2O$  и  $(UO_2)_2An \cdot nH_2O$  ( $M^{II}$  - Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La; An -  $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ ), при использовании которых получено 14 семейств кристаллогидратов, из них 11 впервые. Методами химического анализа, рентгенографии, ИК спектроскопии, термографии определен состав, строение синтезированных соединений, получены их физико-химические характеристики, на основе которых установлены особенности' структурообразования в зависимости от анионного и катионного состава.
2. По данным рентгенографического исследования все синтезированные соединения являются структурными аналогами, а их кристаллическая структура имеет слоистое строение. Слои построены координационными полиэдрами атомов урана и кремния (германия) в форме пентагональных бипирамид  $UO_7$  и тетраэдров  $Si(Ge)O_3OH$ . Полиэдры урана соединены по общему ребру и образуют бесконечные цепи. Полиэдры кремния (германия) объединяют цепи в двумерные слои. Между слоями расположены атомы металла и молекулы воды, которые связывают слои друг с другом. Природа межслоевого атома - размер, электронное строение, энергетические, параметры определяют различия в структуре изучаемых соединений, которые проявляются в способе расположения катиона между слоями, что в свою очередь оказывает влияния на рентгенометрические, ИК спектроскопические характеристики.
3. Исследование методом ИК спектроскопии показало полное функциональное подобие синтезированных соединений. Вода в составе изучаемых ураносиликатов и ураногерманатов, сохраняя свою молекулярную индивидуальность, делится на несколько типов: воду, которая удерживается в структуре слабыми вандерваальсовыми связями, кристаллизационную, удерживаемую в структуре при помощи слабых водородных связей, и координационную, связанную непосредственно с атомом металла.



4. Методом термографии и высокотемпературной рентгенографии изучена термическая устойчивость ураносиликатов и ураногерманатов 3d-элементов. Для всех соединений процесс термораспада сопровождается закономерным уменьшением, рентгенометрических характеристик и протекает по одинаковому механизму с образованием промежуточных кристаллогидратов, безводных соединений и продуктов термораспада. Термическая стабильность исходных кристаллогидратов в целом возрастает с уменьшением ионного радиуса межслоевого атома.
5. Методом реакционной адиабатической калориметрии впервые определены стандартные энтальпии образования при **T=298.15K** высших кристаллогидратов и безводных соединений ураносиликатов и ураногерманатов 3d - переходных элементов, а также продуктов реакции разложения - соддиита **(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O** и его германиевого аналога **(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O**, в сумме двадцати шести соединений. Полученные величины позволили провести термохимический анализ различных реакций с участием данных соединений.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В. Синтез и исследование соединений состава  $\text{Cu}(\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{B}^{\text{V}}$  - Si, Ge). // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. №2. С.212-216.
2. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В. Синтез и исследование соединений состава  $\text{Co}(\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{B}^{\text{IV}}$  - Si, Ge). // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48. №5. С. 730-734.
3. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В. Термодинамика ураногерманата меди. // Радиохимия. 2003. Т. 45. №5. С.435-437.
4. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В. Исследование соединений ряда  $\text{A}^{\text{II}}(\text{HGeUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{\text{II}}$ -Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. №6. С.815-822.
5. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В., Ершова А.В. Синтез и физико-химическое исследование соединений в системах  $\text{UO}_3 - \text{A}^{\text{k}}\text{O}_{\text{kz}}$  ( $\text{A}^{\text{k}}$  - B, Si, Ge) -  $\text{H}_2\text{O}$ . // Радиохимия. 2004. Т.46. №3. С.201-205.
6. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Сергачева И.В., Хомякова В.О., Пегеева Е.Ю. Исследование уранильных соединений состава  $\text{M}^{\text{k}}(\text{UO}_2\text{An})_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{k}}$  - одно-, двух- и трехвалентные металлы;  $\text{An}-\text{BO}_3$ ,  $(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{SiO}_3\text{OH}$ ,  $(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{GeO}_3\text{OH}$ ). // Тез. докл. Четвертая Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2003". Озерск. 20-24 октября' 2003г. С.72.
7. Карякин Н.Г., Черноруков Н.Г., Князев А.В., Гаврилова С.А., Сергачева И.В., Хомякова В.О., Князева М.А. Химическая термодинамика уранильных соединений состава  $\text{M}^{\text{k}}(\text{UO}_2\text{An})_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{An}-\text{BO}_3$ ,  $(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{CO}_3)_3$ ). // Тез. докл. Всероссийский научный симпозиум по термохимии и калориметрии. Н.Новгород, 1-3 июля 2004г. С.107.
8. Князев А.В., Сергачева И.В. Синтез, строение и свойства соединений состава  $\text{A}^{\text{II}}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{\text{II}}$  - Co, Ni, Cu, Zn). // Тез. докл. Международная конференция «Ломоносов-2003». Москва, 15-18 апреля 2003г. С. 331.
9. Сергачева И.В. Синтез и исследование соединений состава  $\text{I.a}(\text{HSiUO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . // Тез. докл. Всероссийская научная конференция "Молодежь и Химия". Красноярск, 3-5 декабря 2003г. С.257-258.

Подписано в печать 21.07.04 г. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».  
Усл. п. л. 1. Заказ № 986. Тираж 100 экз.

Типография Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.  
Лиц. ПД № 18-0099 от 4.05.01.  
603000, г. Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37

16698