

На правах рукописи

ВЛАСОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
УРАНИЛТРИКАРБОНАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2009

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

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент  
Князев Александр Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Кутьин Александр Михайлович  
(Институт химии высокочистых веществ РАН)

доктор химических наук, профессор  
Степанов Виктор Михайлович  
(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева”

Защита состоится « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г. в \_\_\_\_\_ час.

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

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

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

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

Сулейманов Е.В.

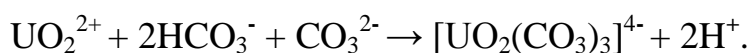
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

На протяжении нескольких десятков лет уран широко изучается преимущественно из-за его роли в качестве ядерного топлива. В настоящее время известно более пятисот неорганических кристаллических структур, содержащих  $U^{6+}$ , из которых более двухсот минералов. Среди них оксиды, гидроксиды, галогениды, карбонаты, сульфаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы, фосфаты, арсенаты, ванадаты и силикаты.

Уранилкарбонаты являются одним из самых распространенных классов вторичных минеральных форм нахождения урана в природе. На сегодняшний день известно 28 минералов урана, содержащих карбонатную группу.

Кроме того, карбонаты влияют на формы нахождения и степень растворения урана так, что методами растворения или осаждения карбонатных соединений проводят извлечение урана. По карбонатной методике руды выщелачивают растворами гидрокарбонатов (преимущественно,  $NaHCO_3$  и  $NH_4HCO_3$ ), переводя уран в растворимый уранилтрикарбонатный комплекс:



Также некоторые уранилкарбонатные минералы можно использовать для предотвращения возможного перемещения актинидов из хранилищ.

Таким образом, комплексное физико-химическое изучение уранилтрикарбонатов необходимо для понимания процессов осаждения урана, взаимодействия разрабатываемых месторождений и отходов обогатительных фабрик с окружающей средой, а также транспорта актинидов в почве и грунтовых водах.

К началу выполнения данной диссертации в литературе был опубликован ряд работ о строении и физико-химических характеристиках некоторых уранилтрикарбонатов, однако эта информация ограничена и носит фрагментарный характер.

В связи с вышесказанным изучение условий синтеза и комплексное физико-химическое исследование соединений состава  $M_{4/k}^k[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ , где  $v$

качестве  $M^k$  могут выступать одно- и двухвалентные элементы, представляется весьма актуальным.

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы является синтез и физико-химическое исследование уранилтрикарбонатов с общей формулой  $M^k_{4/k}[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ , где  $M^k$  – Li, Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ , Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba;  $n=0 \div 18$ , а также  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$  и  $Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ .

Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были поставлены следующие задачи:

1. Разработка и оптимизация методик синтеза уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов высокой степени кристалличности.
2. Изучение структуры уранилтрикарбонатов методами порошковой рентгенографии и рентгеноструктурного анализа.
3. Проведение комплексного исследования синтезированных соединений методами инфракрасной спектроскопии и термического анализа.
4. Определение стандартных энтальпий образования уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов методом реакционной адиабатической калориметрии при температуре 298.15 К, а также проведение термохимического анализа реакций синтеза и дегидратации с участием соединений исследуемого ряда.
5. Изучение температурных зависимостей изобарных теплоемкостей некоторых уранилтрикарбонатов методом адиабатической вакуумной калориметрии.

### **Научная новизна полученных результатов**

1. Разработаны и оптимизированы методики синтеза уранилтрикарбонатов состава  $M^k_{4/k}[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ , где  $M^k$  – Li, Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ , Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba;  $n=0 \div 18$ , а также  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$  и  $Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ . Впервые получены производные Li, Rb и Ag.

2. Изучена кристаллическая структура соединений данного ряда и выявлены особенности их строения. Впервые с монокристалла расшифрована структура уранилтрикарбоната рубидия  $\text{Rb}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ .

3. Методом инфракрасной спектроскопии установлен функциональный состав соединений, а также с использованием математического моделирования, основанного на теории малых колебаний, проведен расчет положения полос поглощения в спектре производного натрия  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Методом термического анализа в сочетании с методом рентгенографии изучены процессы дегидратации и термическая устойчивость уранилтрикарбонатов. Определены значения температур дегидратации и декарбоксилирования соединений данного ряда.

4. Методом реакционной адиабатической калориметрии при температуре 298.15 К впервые определены стандартные энтальпии образования уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, а также фаз смешанного состава. Рассчитаны энтальпии реакций синтеза из раствора и стандартные энтальпии реакций дегидратации соединений.

5. Впервые изучены температурные зависимости изобарных теплоемкостей трех неорганических соединений  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  с использованием метода адиабатической вакуумной калориметрии. Исследованы фазовые переходы и определены абсолютные энтропии и функции Гиббса образования данных фаз.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Синтез уранилтрикарбонатов с общей формулой  $\text{M}_{4/k}^k[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^k$  – Li, Na, K, Rb, Cs,  $\text{NH}_4$ , Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba;  $n=0\div 18$ , а также  $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $\text{Rb}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ .
2. Исследование полученных соединений методами рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, термографии, реакционной адиабатической калориметрии.
3. Изучение температурных зависимостей изобарных теплоемкостей некоторых уранилтрикарбонатов с использованием вакуумной

адиабатической калориметрии, расчет термодинамических функций данных соединений.

### **Практическое значение выполненной работы**

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, при описании минеральных равновесий с участием урана естественного и техногенного происхождения и процессов его миграции в природных условиях.

Полученные в ходе выполнения данной диссертационной работы рентгенографические, ИК спектроскопические, термические и термодинамические данные представляют несомненный фундаментальный интерес, поскольку могут быть включены в соответствующие справочники и использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием изученных соединений.

### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях: Молодежь и химия: Материалы Международной научной конференции. Красноярск, 2004; XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва, 2005; 15<sup>th</sup> Radiochemical Conference. Marianske Lazne. Czech Republic, 2006; Третья Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород. 24-27 мая 2004; Пятая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2006”. Дубна. 23-27 октября 2006; Crystal Chemistry and Diffraction Studies of Minerals. 2007. Miass. Russia. 2 - 6 July 2007. Отдельные результаты работы докладывались на региональных конференциях.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в центральных академических журналах: Координационной химии, Журнале неорганической химии, Журнале физической химии, Радиохимии.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 170 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, приложения, списка цитируемой литературы, включающего 101 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 58 рисунков и 22 таблицы в основном тексте, а также 6 таблиц в приложении.

### **Основное содержание работы**

#### **Глава I. Общие сведения об уранилкарбонатах естественного и искусственного происхождения (обзор литературы)**

В данной главе исчерпывающе представлены имеющиеся в литературе сведения об особенностях строения и физико-химических свойствах карбонатных соединений урана. Согласно современным квантово-химическим представлениям описаны координационные возможности атомов урана (VI) в структуре уранилкарбонатов. Приведена классификация данных соединений, основанная на вариациях отношения  $UO_2:CO_3$ , которое изменяется в широких пределах и определяется различными условиями образования. В рамках этой иерархии все известные уранилкарбонаты естественного и искусственного происхождения разделены на пятнадцать групп, из которых третья является самой обширной по числу представителей – уранилтрикарбонатов - и представляет наибольший интерес. Показана роль воды в структуре данных соединений. Проведен анализ представленных в литературе методов получения уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, а также ИК спектроскопических, термографических и термодинамических данных.

Критический и всесторонний обзор доступной литературы различных авторов показал, что большая часть работ посвящена изучению уранилтрикарбонатных минералов. В связи с плохой кристалличностью и сильным поглощением рентгеновских лучей кристаллами данные рентгеноструктурного анализа получены для небольшого числа уранилтрикарбонатных соединений. Физико-химические характеристики

уранилтрикарбонатов носят фрагментарный характер и относятся преимущественно к минеральным фазам.

В связи с этим цель данной работы заключалась в получении уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов различного гидратного состава, изучении их строения и физико-химических свойств с использованием методов рентгенографии, ИК спектроскопии, термографии, а также реакционной адиабатической и вакуумной адиабатической калориметрии.

## **Глава II. Описание аппаратуры, реактивов, методов синтеза и исследования уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, а также фаз смешанного состава**

Для получения уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, а также фаз смешанного состава использовали два метода синтеза: метод осаждения из раствора, который представляет собой одностадийный процесс, и метод ионного обмена, который протекает в несколько стадий и основан на использовании уже синтезированных уранилтрикарбонатов. Выбор метода синтеза был обусловлен необходимостью получения соединений заданного состава и строения с высокой степенью кристалличности и химической чистоты.

Методом осаждения из раствора синтезировали уранилтрикарбонаты лития, натрия, калия, аммония, магния, кальция, стронция, бария, а также фазы смешанного состава  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$  и  $Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ .

Методом ионного обмена получили уранилтрикарбонаты рубидия, цезия, серебра и таллия.

Чистоту полученных соединений контролировали методами рентгенографии и химического анализа. По результатам совокупности методов содержание примесей в уранилтрикарбонатах не превышало 1.5-2.0%. Уран (VI) определяли фотометрически. Содержание элементов  $M^I$  и  $M^{II}$  определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра EDX-900HS фирмы Shimadzu. Содержание воды, углерода и аммиака определяли термогравиметрическим методом.



Рентгеноструктурное исследование с монокристалла уранилтрикарбоната рубидия проводили с помощью автоматического дифрактометра Enraf-Nonius CAD-4 ( $\text{MoK}_\alpha$  - излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}=26^\circ$ ) (ИОНХ РАН). Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования  $0.02^\circ$ , в интервале  $2\theta$ :  $10\div 80^\circ$ , и с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , никелевый фильтр, сцинтилляционный счетчик) в области углов  $2\theta$ :  $10\div 60^\circ$ .

Регистрация инфракрасных спектров соединений проводилась на ИК-фурье-спектрометрах IFS-120HR и IFS-113v фирмы Bruker (ИХХВ РАН) и ИК-фурье-спектрометре FTIR – 8400S фирмы Shimadzu в диапазоне волновых чисел  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  с точностью определения максимумов поглощения  $0.1\text{-}0.2\text{ см}^{-1}$ . Исследуемые образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия или тонкодисперсных взвесей в вазелиновом масле в кюветах, изготовленных из селенида цинка или бромида калия.

Для определения гидратного числа в полученных образцах использовали динамический метод термического анализа. Исследование в динамических условиях проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра Labsys фирмы Setaram и дериватографа системы PAULIK-PAULIK-ERDEY. Регистрировали термогравиметрическую, дифференциально-термическую кривые и кривую температуры. Точность определения температур прохождения процессов составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$  для ДСК и  $\pm 10^\circ\text{C}$  для дериватографа. Относительная погрешность измерения убыли массы образцов при дегидратации не превышала 1 масс. %.

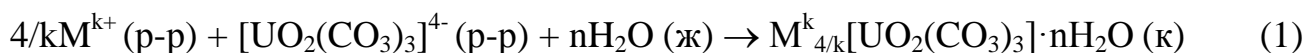
Экспериментальный термохимический материал получен с использованием адиабатического калориметра конструкции С.М.Скуратова. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпии реакции, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5-3.0%.

Теплоемкость исследуемых уранилтрикарбонатов в интервале 8-360 К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3. В области 320 - 560 К теплоемкость соединений измеряли в дифференциальном сканирующем калориметре - автоматизированном термоаналитическом комплексе (АДКТТМ), работающим по принципу тройного теплового моста, со средней скоростью нагрева 1.5 К/мин (Термодинамический Центр точных калориметрических исследований при ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

Концентрацию ионов водорода в растворах контролировали с помощью лабораторного электронного рН-метра рН-410 (точность определения рН составила  $\pm 0.01$ ).

### **Глава III. Синтез и исследование соединений $M_{4/k}^k[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ ( $M^k - Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba$ ), а также фаз смешанного состава $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ и $Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$**

При синтезе рассматриваемого класса соединений использовали различные температурные, временные и концентрационные режимы для кристаллизации из раствора соединений заданного состава. Однако на последней стадии протекала следующая химическая реакция:



Согласно результатам химического, гравиметрического и рентгенофазового анализа состав синтезированных соединений соответствует формулам  $Li_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 1.5H_2O$ ,  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ ,  $Ag_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$ ,  $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$ ,  $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$  и  $Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ . Как видно из приведенных формул, для большей части полученных уранилтрикарбонатов одновалентных элементов характерно образование только безводных фаз. Исключение составляют производные лития и цезия. Уранилтрикарбонаты двухвалентных элементов формируются только в виде кристаллогидратов. Проведенные нами исследования показали, что образование

уранилтрикарбонатов d- и f-переходных элементов не представляется возможным вследствие гидролиза данных соединений.

С целью установления структуры соединений данного класса мы провели рентгеноструктурное исследование с использованием монокристалла

уранилтрикарбоната рубидия  $Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$  (рис.1). Данное соединение характеризуется

моноклинной сингонией и пространственной группой  $C2/c$ ,  $a=10.778(5)$ ,  $b=9.381(2)$ ,  $c=12.509(3)\text{Å}$ ,  $\beta=94.42(3)^\circ$ ,  $V=1261.0(7)\text{Å}^3$ ,

$\rho_{\text{выч}}=4.171\text{г/см}^3$ ,  $Z=4$ ;  $F(000)=1384$ . Координаты и тепловые параметры атомов представлены в табл. 1.

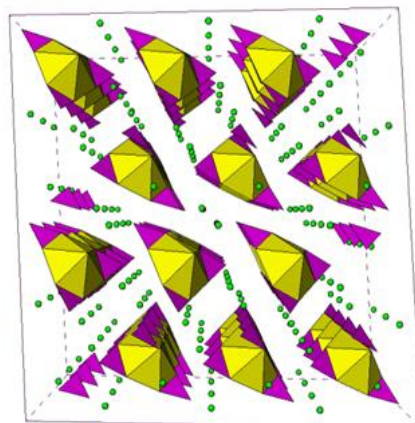


Рис. 1. Структура  $Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$  (гексагональные бипирамиды  $UO_8$ , треугольники  $CO_3$ , точки – атомы рубидия)

Таблица 1. Координаты и изотропные тепловые параметры ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) базисных атомов в кристаллической структуре  $Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
U	0	0.3107(1)	0.25	31(1)
Rb(1)	-0.3155(2)	0.1611(2)	0.3467(1)	41(1)
Rb(2)	-0.6041(2)	0.3233(2)	0.4584(1)	41(1)
O(1)	0.1529(12)	0.3102(13)	0.3177(11)	42(3)
O(2)	-0.0658(12)	0.5277(13)	0.3395(9)	38(3)
O(3)	-0.1009(12)	0.3265(12)	0.4170(10)	37(3)
O(4)	-0.1967(13)	0.5249(14)	0.4656(10)	47(3)
O(5)	-0.0394(13)	0.0798(13)	0.3315(10)	45(3)
O(6)	0	-0.1280(20)	0.25	48(4)
C(1)	-0.1210(16)	0.4627(18)	0.4108(11)	32(3)
C(2)	0	0.0030(20)	0.25	37(5)

Основой структуры уранилтрикарбоната рубидия является уранил-анионный комплекс состава  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ . Координационный полиэдр атома урана представляет собой гексагональную бипирамиду  $UO_8$ , построенную из двух атомов кислорода уранильной группировки, расположенных в аксиальных вершинах, и шести атомов кислорода трех треугольных карбонатных групп  $CO_3$ , которые бидентатно координированы на атом урана. Связывание

уранилтрикарбонатных комплексов в структуре осуществляют атомы рубидия, которые образуют координационные полиэдры  $\text{RbO}_9$  (рис. 2).

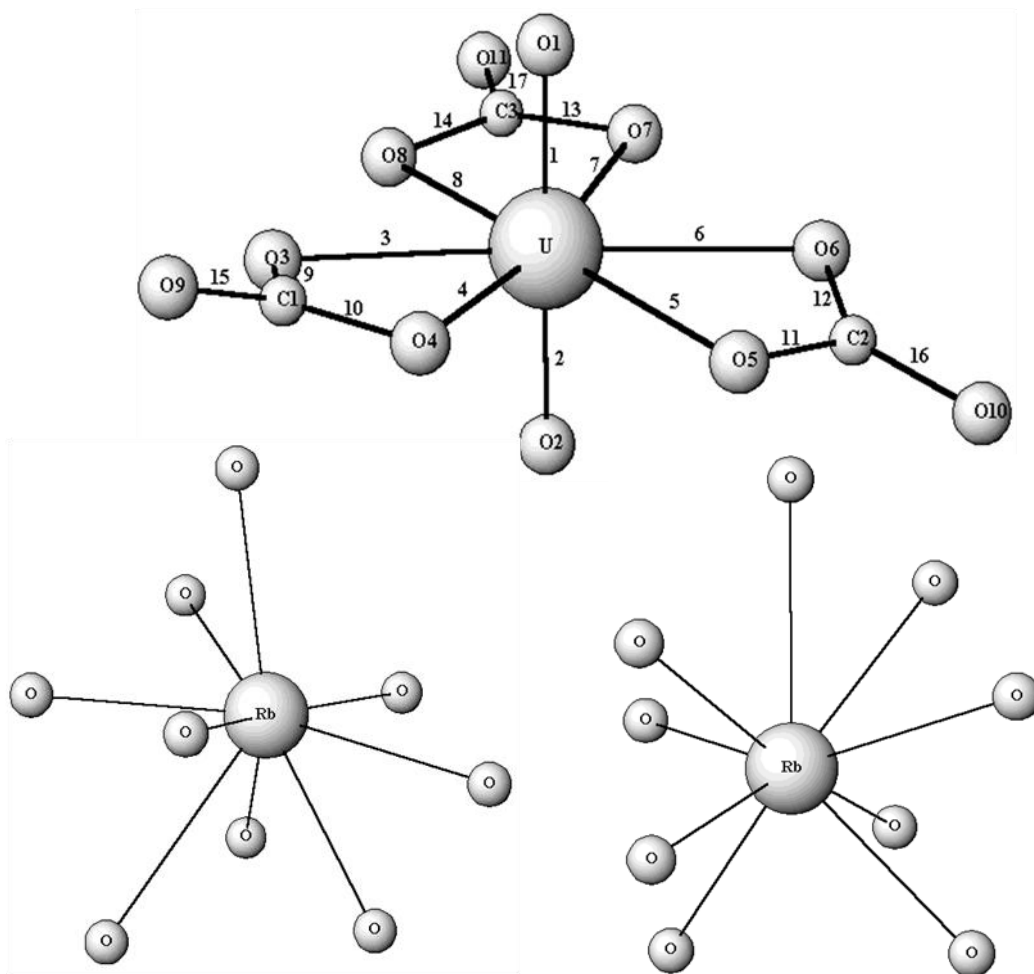


Рис. 2. Структура комплекса  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  и координационные полиэдры атомов рубидия  $\text{RbO}_9$  в кристаллической структуре  $\text{Rb}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (нумерацию атомов и связей использовали для расчета колебательного спектра комплекса)

При сравнении параметров комплекса  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  во всех изученных уранилтрикарбонатах нами установлено, что наибольший интерес представляет анализ группировки  $\text{U}(\text{CO}_3)_3$  (без учета аксиальных атомов кислорода). Несмотря на однотипность строения уранилтрикарбонатного комплекса в соединениях можно выделить три формы, которые принимает группировка  $\text{U}(\text{CO}_3)_3$  - это форма "плоскости", "волны" или "зонтика" с симметрией уранилтрикарбонатного комплекса  $D_{3h}$ ,  $C_{2v}$  и  $C_1$ , соответственно (рис. 3).

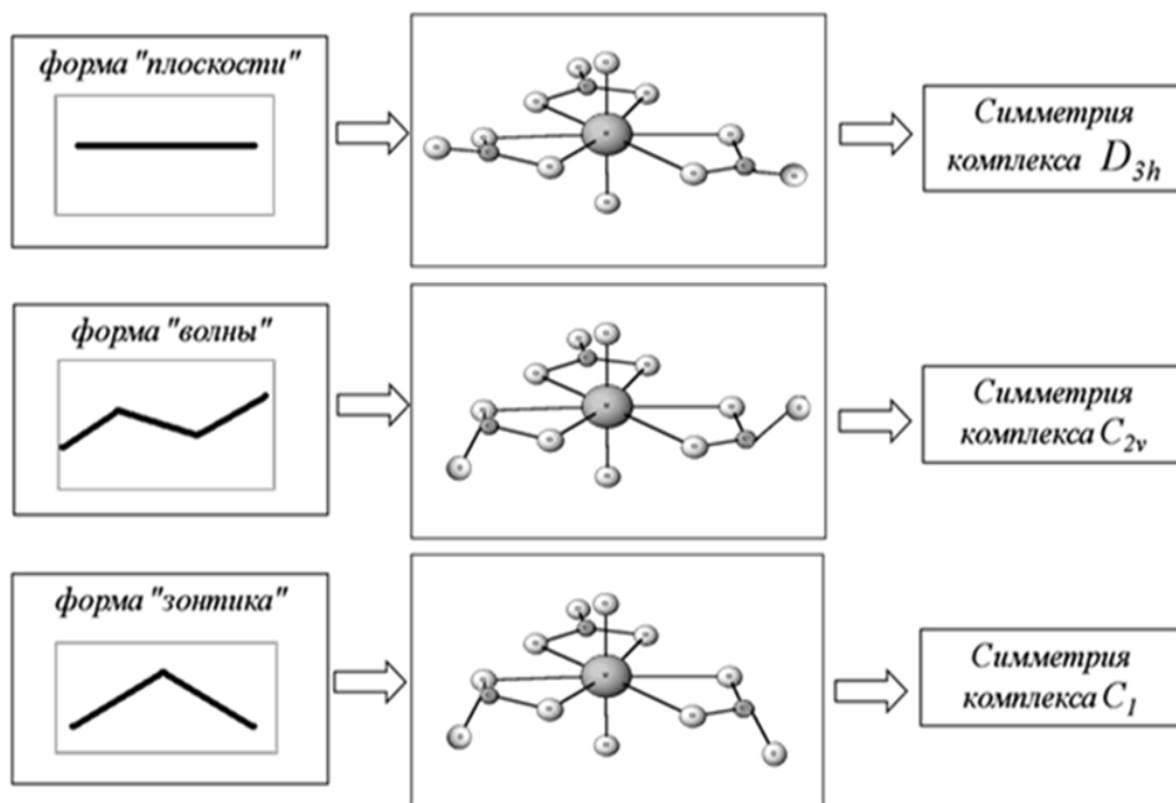


Рис. 3. Возможные формы группировки  $U(CO_3)_3$  в уранилтрикарбонатном комплексе  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$

Согласно данным рентгеноструктурного анализа и результатам индцирования уранилтрикарбонаты можно отнести к двум кристаллохимическим группам: бейлиита с моноклинной или ромбической сингонией и андерсонита с гексагональной или тригональной сингонией. Группа бейлиита является наиболее многочисленной (табл. 2).

Уранилтрикарбонаты одно- и двухвалентных элементов относятся к классу соединений с островным типом структуры, однако при повышении симметрии кристаллической решетки проявляется сначала слоистоподобный, а затем и каркасноподобный характер.

В ряду уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов встречаются как безводные фазы, так и кристаллогидраты. Гидратное число варьируется в широком интервале от  $n=0$  до  $n=18$ . Вода, входящая в состав уранилтрикарбонатов, является кристаллизационной, причем, молекулы воды или входят в координационную сферу атома  $M$  и являются координационными, или удерживаются в структуре исключительно за счет водородных связей.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек соединений  $M_{4/k}^k[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$  по данным рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (с использованием данных, полученных К. Mereiter, J. Sejka, P. Burns, В. Н. Серезжиным, С. В. Кривовичевым и др.)

Соединение	Сингония и пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	V, Å <sup>3</sup>	Z
Группа бейлиита							
$Li_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 1.5H_2O^*$	монокл.	7.496(3)	5.865(3)	8.833(3)	95.5(1)	386.5(5)	2
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	монокл. C2/c	10.247(3)	9.202(2)	12.226(3)	95.1(1)	1148.2(2)	4
$Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$	монокл. C2/c	10.778(5)	9.381(2)	12.509(3)	94.4(3)	1261.0(7)	4
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$	монокл. C2/c	11.513(1)	9.603(2)	12.917(2)	93.8(1)	1425.2(3)	4
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$	монокл. P2 <sub>1</sub> /n	18.723(3)	9.647(2)	11.297(2)	96.8(1)	2026.0(2)	4
$Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$	монокл. C2/c	10.684(2)	9.309(2)	12.726(3)	94.9(1)	1261.0(3)	4
$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$	монокл. C2/c	10.680(1)	9.380(1)	12.850(1)	96.5(1)	1279.0(1)	4
$Ag_4[UO_2(CO_3)_3]^*$	монокл.	10.112(2)	9.201(1)	12.316(3)	93.0(1)	1144.0(3)	4
$Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	монокл. P2 <sub>1</sub> /a	26.560(3)	15.256(2)	6.505(1)	92.9(1)	2632.4(1)	4
$Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 11H_2O$	ромб. Bba2	16.699(3)	17.557(3)	13.697(3)	-	4015.7(2)	8
$Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$	монокл. P2 <sub>1</sub> /c	11.379(2)	11.446(2)	25.653(4)	93.4(1)	3335.3(2)	8
Группа андерсонита							
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	триг. P3c1	9.341(6)	-	12.824(1)	120	969.2(1)	4
$K_3Na[UO_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$	гекс. P62c	9.302(6)	-	8.260(8)	120	618.9(9)	2
$Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3] \cdot 0.5H_2O$	гекс. P62c	9.431(7)	-	8.359(8)	120	643.9(9)	2

(\* - данные рентгенофазового анализа)

ИК спектроскопическое исследование показало, что все изученные уранилтрикарбонаты одно- и двухвалентных элементов являются функциональными аналогами. В спектрах данных соединений можно выделить четыре типа независимых колебаний: карбонатной, уранильной, аммонийной групп (в случае  $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ ) и молекул воды (в случае кристаллогидратов). На рис.4 в качестве примера приведен ИК спектр уранилтрикарбоната стронция и в табл. 3 проведено отнесение полос поглощения.

Таблица 3. Частоты колебаний в ИК спектре  $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$ , см<sup>-1</sup> (обозначения: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая)

Отнесение	$\nu(H_2O)$	$2\nu_{as}(CO_3^{2-})$	$\delta(H_2O)^+$ $\nu_{as}(CO_3^{2-})$	$\nu_{as}(CO_3^{2-})$	$\nu_s(CO_3^{2-})$	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$	$\pi(CO_3^{2-})$	$\delta(CO_3^{2-})$
	3456.2 с.	2836.1 ср.	1602.7 с.	1395.9 сл. 1366.0 с.	1121.5 сл. 1071.4 сл. 988.4 с. 952.3 сл.	895.9 ср.	866.9 сл. 777.3 ср.	740.1 ср. 626.3 ср. 495.2 ср.

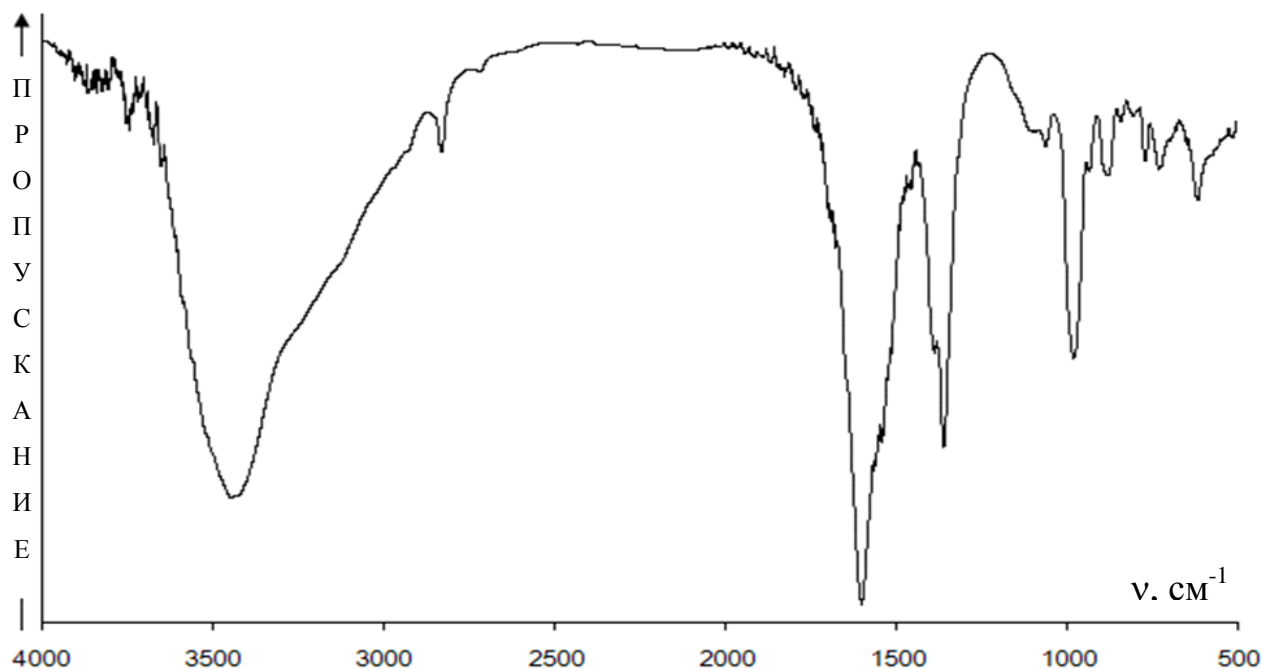


Рис. 4. ИК спектр  $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Для полноценного спектроскопического описания уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов нами проведен расчет комплекса  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  с симметрией  $D_{3h}$ , основанный на теории малых колебаний (рис. 2). Для моделирования использовали геометрические параметры (длины связей и валентные углы) высокосимметричного уранилтрикарбоната натрия  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . В результате расчета найдена матрица кинематических коэффициентов (табл. 4) и проведен расчет положения полос поглощения (табл. 5). Вычисленные значения показали хорошую сходимость с данными, полученными в ходе эксперимента.

Таблица 4. Силовые постоянные комплексного иона  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$

Тип взаимодействия	Значение силовой постоянной*	Тип взаимодействия	Значение силовой постоянной*
K ( $q_1$ )	9.542	K ( $\gamma_{9,15}$ )	3.05
K ( $q_3$ )	1.3	K ( $\gamma_{3,7}$ )	0.05
K ( $q_9$ )	7.15	K ( $\gamma_{4,8}$ )	0.01
K ( $q_{15}$ )	13.45	H ( $q_1; q_2$ )	-0.2
K ( $\gamma_{1,2}$ )	0.01	H ( $q_1; q_3$ )	0.1
K ( $\gamma_{1,3}$ )	0.3	H ( $q_3; q_4$ )	0.2
K ( $\gamma_{3,4}$ )	0.65	H ( $q_4; q_5$ )	0.2
K ( $\gamma_{4,5}$ )	0.65	H ( $q_3; q_9$ )	0.1
K ( $\gamma_{3,9}$ )	0.4	H ( $q_9; q_{10}$ )	3.55
K ( $\gamma_{9,10}$ )	2.95	H ( $q_9; q_{15}$ )	3.7
		$\ell$ ( $\gamma_{9,10}; \gamma_{10,15}; \gamma_{15,9}$ )	1.065

\*- [мдин/Å], если взаимодействие типа "связь-связь";

[мдин·Å], если взаимодействие типа "угол-угол"

Таблица 5. Отнесение полос в ИК спектре  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $\text{cm}^{-1}$

Отнесение		Расчет	Эксперимент
$\delta(\text{CO}_3^{2-}) + \nu_s(\text{CO}_3^{2-})$		1783	1789.9 сл.
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_{36}$	1561	1561.4 с.
	$\nu_{35}, \nu_{34}$	1560	
	$\nu_{33}, \nu_{32}$	1373	1375.0 с. 1349.3 ср.
	$\nu_{31}$	1372	
$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_{30}$	1057	1064.2 с.
	$\nu_{28}, \nu_{29}$	1053	
$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	$\nu_{27}$	867	867.2 ср.
$\pi(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_{26}, \nu_{25}, \nu_{24}$	829	841.5 с.
		823.1 с.	
$\nu_s(\text{UO}_2^{2+})$	$\nu_{23}$	799	-
$\delta(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_{22}$	728	735.4 с.
	$\nu_{21}, \nu_{20}$	720	
	$\nu_{19}, \nu_{18}$	572	703.3 ср. 595.0 ср.
	$\nu_{17}$	560	

Обозначения: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая

Методом термического анализа в сочетании с методом рентгенографии изучены процессы дегидратации и термическая устойчивость уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов. На рис. 6 в качестве примера приведена термограмма уранилтрикарбоната стронция.

Согласно полученным данным, термический распад уранилтрикарбонатов протекает по общему механизму в несколько стадий с образованием промежуточных кристаллогидратов, безводных соединений и уранатов.

Процессы дегидратации уранилтрикарбонатов протекают при температуре свыше  $100^\circ\text{C}$ . Установлено,

что температуры образования безводных соединений зависят от количества стадий дегидратации  $N$ : чем больше  $N$ , тем выше температура образования безводного соединения. Увеличение количества стадий дегидратации  $N$  на единицу приводит к увеличению температуры на  $100^\circ\text{C}$ . Процессы

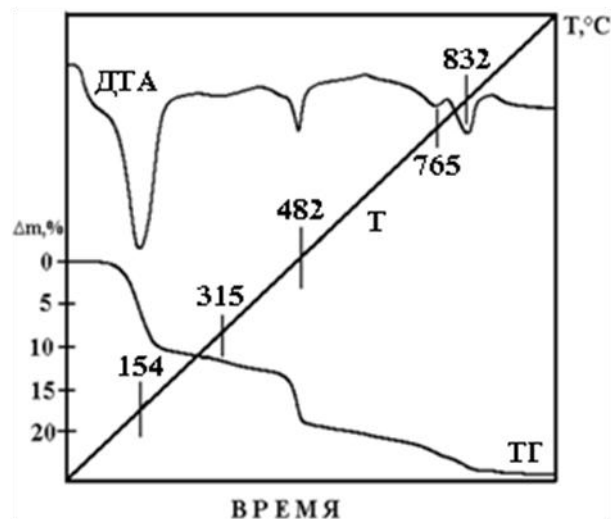


Рис. 6. Термограмма  $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



декарбонизации соединений протекают от одной до четырех стадий и завершаются образованием уранатов ( $M_{2/k}^k UO_4$ ) или двойных оксидных соединений ( $M_{4/k}^k UO_5$ ) (табл. 6).

Таблица 6. Схемы термораспада соединений  $M_{4/k}^k [UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$

Соединение	$T_{\text{дегидр.}}, ^\circ C^*$	$T_{\text{расп.}}, ^\circ C^{**}$
$Li_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 1.5H_2O$	250 (1.5→0)	<b>360</b> (1.5) 570 (0.5) 670 (0.5) 720 (0.5)
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>390</b> (1.5) 600 √ 750 (1.5)
$K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>460</b> (1.5) 620 √ 800 (1.5)
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>490</b> (1.5) 770 (1.5)
$Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>490</b> (1.0) 560 (0.5) 650 √ 870 (1.5)
$Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>720</b> (1.5) 900 (1.5)
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$	100 (6→3) 130 (3→2) 540 (2→0)	<b>920</b> (3.0)
$Ag_4[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>220</b> (2.5) 360 (0.5)
$Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>270</b> (1.5) 300 (0.5) 660 (1.0)
$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$	-	<b>180</b> (3.0)
$Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	72(18→18)√ 116 (18→5) 367 (5→0)	<b>430</b> (3.0)
$Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$	117 (10→8) 228 (8→7) 273 (7→6) 308 (6→4) 563 (4→0)	<b>713</b> (1.0) 787 (1.0) 821 (1.0)
$Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$	154 (8→1.5) 315 (1.5→0)	<b>482</b> (2.0) 765 (0.5) 832 (0.5)
$Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$	132 (6→0)	<b>573</b> (3.0)

\* - в скобках указаны гидратные числа образующихся кристаллогидратов;

\*\* - в скобках указано количество удаляющихся моль  $CO_2$ ; √ - полиморфный переход;

**жирным шрифтом** обозначена температура первой стадии декарбонизации

Важной задачей в работе было определение термодинамических величин соединений с целью описания процессов с их участием и выявления критериев их устойчивости.

Для нахождения стандартных энтальпий образования уранилтрикарбонатов нами были разработаны три термохимические схемы, представленные в табл. 7.

Таблица 7. Термохимические схемы для определения стандартных энтальпий образования уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов при T=298.15K

<b>Схема 1.</b> $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{HAn}(\text{р-р}) \rightarrow \text{Раствор 1}$	(1)
$\text{M}^k_{2/\text{к}}\text{CO}_3(\text{к}) + \text{раствор 1} \rightarrow \text{Раствор 2}$	(2)
$n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{раствор 2} \rightarrow \text{Раствор 3}$	(3)
$\text{M}^k_{4/\text{к}}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + \text{HAn}(\text{р-р}) \rightarrow \text{Раствор 4}$	(4)
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{к}) + 2\text{M}^k_{2/\text{к}}\text{CO}_3(\text{к}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{M}^k_{4/\text{к}}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ ( $\text{M}^k - \text{Li, Na, K, Tl, An} = \text{F}; \text{M}^k - \text{Mg, Ca, Sr, Ba, An} = \text{NO}_3$ )	(15)
<b>Схема 2.</b> $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{HF}(\text{р-р}) \rightarrow \text{Раствор 1}$	(5)
$\text{M}^1_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{раствор 1} \rightarrow \text{Раствор 2}$	(6)
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{раствор 2} \rightarrow \text{Раствор 3}$	(7)
$\text{M}^1_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{к}) + \text{HF}(\text{р-р}) \rightarrow \text{Раствор 4}$	(8)
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{к}) + 1.5\text{M}^1_2\text{CO}_3(\text{к}) + 0.5\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) = \text{M}^1_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{к})$ ( $\text{M}^1 - \text{K, Rb}$ )	(16)
<b>Схема 3.</b> $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{HF}(\text{р-р}) \rightarrow \text{Раствор 1}$	(9)
$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{раствор 1} \rightarrow \text{Раствор 2}$	(10)
$\text{M}^1\text{An}(\text{к}) + \text{раствор 2} \rightarrow \text{Раствор 3}$	(11)
$n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{раствор 3} \rightarrow \text{Раствор 4}$	(12)
$\text{M}^1_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + \text{HF}(\text{р-р}) \rightarrow \text{Раствор 5}$	(13)
$\text{KAn}(\text{к}) + \text{Раствор 5} \rightarrow \text{Раствор 6}$	(14)
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{к}) + 2\text{K}_2\text{CO}_3(\text{к}) + 4\text{M}^1\text{An}(\text{к}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{M}^1_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к}) + 4\text{KAn}(\text{к})$ ( $\text{M}^1 - \text{Rb, Cs, NH}_4, \text{An} = \text{Cl}; \text{M}^1 - \text{Ag, An} = \text{NO}_3$ )	(17)

С их помощью для двадцати двух неорганических соединений – уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, фаз смешанного состава, а также промежуточных кристаллогидратов и безводных соединений – методом реакционной адиабатической калориметрии впервые определены

стандартные энтальпии образования при 298.15 К (табл. 8). Анализ полученных результатов показал, что, в целом, большие величины стандартных энтальпий образования уранилтрикарбонатов свидетельствуют о большой энергии кристаллической решетки данных соединений.

Таблица 8. Стандартные энтальпии образования соединений  $M_{4/k}^k[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$  при  $T=298.15K$

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298),$ кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298),$ кДж/моль
$Li_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 1.5H_2O$ (к)	$4559 \pm 9$	$Ag_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$2584 \pm 10$
$Li_4[UO_2(CO_3)_3]$ (ам)	$4057 \pm 8$	$Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$3141 \pm 8$
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$4010 \pm 8$	$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$3561 \pm 9$
$K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$4001 \pm 9$	$Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$ (к)	$9110 \pm 9$
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$4030 \pm 9$	$Mg_2[UO_2(CO_3)_3]$ (ам)	$5388 \pm 10$
$Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$4069 \pm 9$	$Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$ (к)	$7029 \pm 8$
$Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$4064 \pm 10$	$Ca_2[UO_2(CO_3)_3]$ (ам)	$4220 \pm 9$
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ (к)	$5829 \pm 10$	$Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$ (к)	$6497 \pm 10$
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 3H_2O$ (к)	$4933 \pm 10$	$Sr_2[UO_2(CO_3)_3]$ (ам)	$4904 \pm 11$
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 2H_2O$ (к)	$4637 \pm 10$	$Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ (к)	$5873 \pm 10$
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3]$ (ам)	$3879 \pm 10$	$Ba_2[UO_2(CO_3)_3]$ (ам)	$4636 \pm 11$

С использованием полученных стандартных энтальпий образования, а также стандартных энтальпий соответствующих ионов, нами рассчитаны стандартные энтальпии реакций синтеза из раствора (1) уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, а также фаз смешанного состава (табл. 9). Установлено, что реакция синтеза из раствора является эндотермическим процессом, то есть суммарная энтальпия гидратации ионов  $M^{k+}$  и  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  в водном растворе больше энтальпии разрушения кристаллической решетки соответствующего уранилтрикарбоната. Исключение составляют производные таллия, стронция и бария. Последние являются малорастворимыми соединениями, следовательно, равновесие реакции смещено вправо, поэтому стандартная функция Гиббса и энтальпия реакции растворения имеют отрицательные значения.

Таблица 9. Стандартные энтальпии реакций синтеза соединений  $M_{4/k}^k[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ , а также фаз смешанного состава

Соединение	$\Delta_f H^\circ_1$ , кДж/моль	Соединение	$\Delta_f H^\circ_1$ , кДж/моль
$Li_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 1.5H_2O$ (к)	$73 \pm 10$	$Ag_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$83 \pm 11$
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$4 \pm 9$	$Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$-74 \pm 9$
$K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$86 \pm 10$	$(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$58 \pm 10$
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$68 \pm 10$	$Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$ (к)	$61 \pm 10$
$Rb_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$14 \pm 10$	$Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$ (к)	$5 \pm 9$
$Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$30 \pm 11$	$Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$ (к)	$-18 \pm 11$
$Cs_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ (к)	$8 \pm 11$	$Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ (к)	$-20 \pm 11$

По величинам энтальпий растворения безводных соединений и соответствующих кристаллогидратов по закону Гесса вычислили стандартные энтальпии реакций дегидратации уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов (табл. 10). Полученные величины энтальпий реакций дегидратации в пересчете на один моль выделяющейся жидкой воды являются достаточно большими, что указывает на прочную координационную связь молекул воды в структуре данных соединений. Установлено, что энтальпия реакции дегидратации включает в себя два слагаемых: собственно энтальпию удаления воды из кристаллогидрата и энтальпию аморфизации кристаллической решетки. Большой вклад в величину энтальпии перехода кристаллогидрата в безводное соединение вносит энтальпия аморфизации.

Таблица 10. Стандартные энтальпии реакций дегидратации соединений  $M_{4/k}^k[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$

Соединение	$\Delta_{dh} H^\circ(298)$ , кДж/моль	$\Delta_{dh} h^\circ(298)$ , кДж/моль $H_2O$
$Li_4(UO_2(CO_3)_3) \cdot 1.5H_2O$ (к)	$73.2 \pm 1.5$	48.8
$Cs_4(UO_2(CO_3)_3) \cdot 6H_2O$ (к)	$235.3 \pm 1.5$	39.2
$Cs_4(UO_2(CO_3)_3) \cdot 3H_2O$ (к)	$196.5 \pm 1.5$	65.5
$Cs_4(UO_2(CO_3)_3) \cdot 2H_2O$ (к)	$186.4 \pm 1.5$	93.2
$Mg_2(UO_2(CO_3)_3) \cdot 18H_2O$ (к)	$631.0 \pm 4.0$	35.1
$Ca_2(UO_2(CO_3)_3) \cdot 10H_2O$ (к)	$391.0 \pm 4.0$	39.1
$Sr_2(UO_2(CO_3)_3) \cdot 8H_2O$ (к)	$342.0 \pm 4.0$	42.8
$Ba_2(UO_2(CO_3)_3) \cdot 6H_2O$ (к)	$214.0 \pm 4.0$	35.7

С целью полного термодинамического описания исследуемых уранилтрикарбонатов методом адиабатической вакуумной калориметрии нами впервые изучены температурные зависимости изобарных теплоемкостей трех неорганических соединений:  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в интервале 10 – 640 К,  $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в интервале 8 – 560 К и  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  в интервале 8 – 450 К (рис. 7).

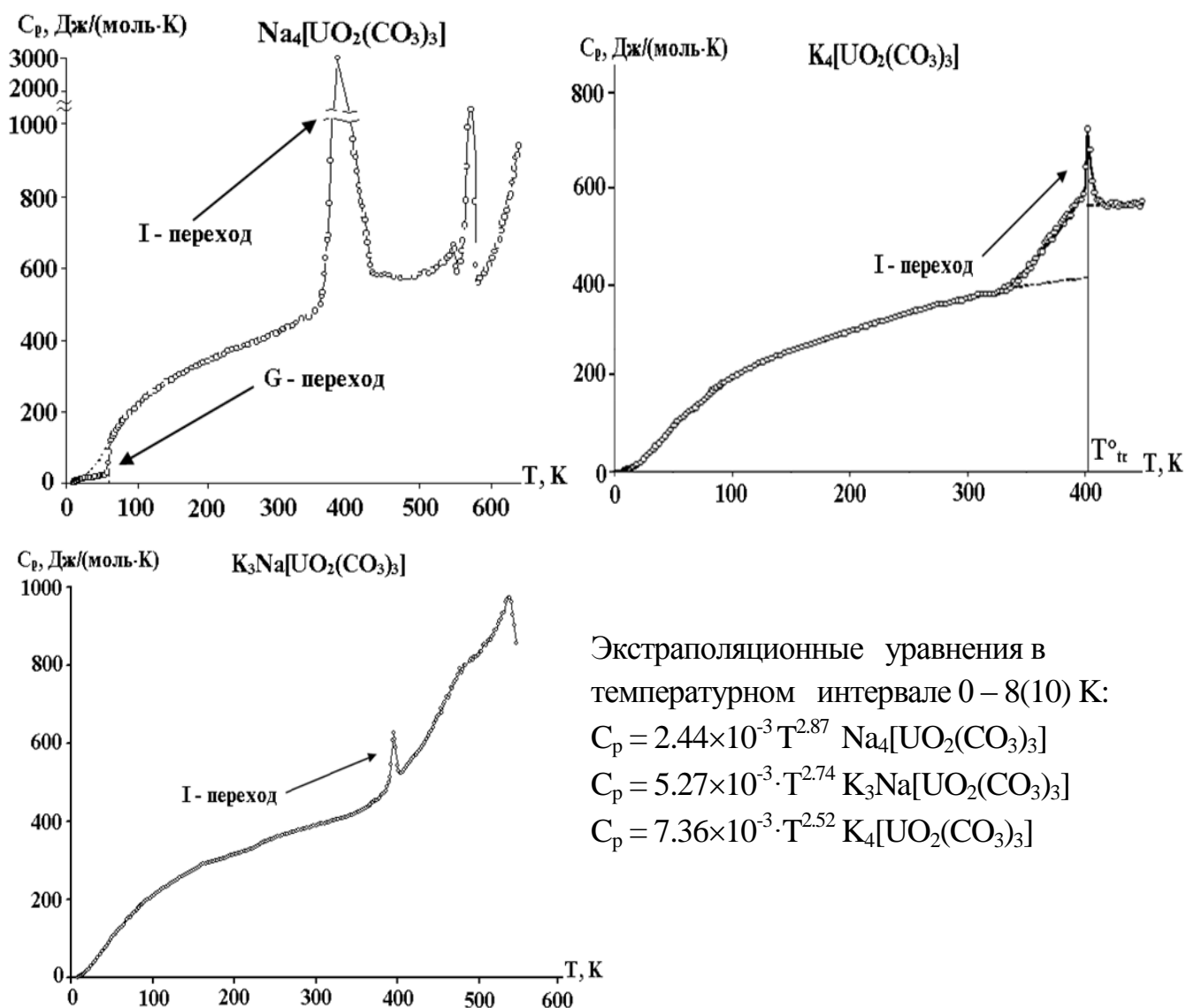


Рис.7. Температурные зависимости теплоемкостей уранилтрикарбонатов натрия, трикалийнатрия и калия

Сопоставление поведения этих зависимостей в области гелиевых температур с размерностью структуры данных соединений показало, что в ряду уранилтрикарбонатов  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] - \text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] - \text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  происходит изменение структуры от чисто островной в низкосимметричном

производном калия через слоистоподобную в  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$  к каркасноподобной структуре высокосимметричного уранилтрикарбоната натрия  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$  (рис. 7).

На зависимостях  $C_p^\circ = f(T)$  были обнаружены и исследованы физические переходы, характеристики которых приведены в табл. 11.

Таблица 11. Термодинамические характеристики физических переходов в изученных уранилтрикарбонатах

Соединение	Переход	$T_{tr}$ , К	$\Delta_{tr}H^\circ$ , Дж/моль	$\Delta_{tr}S^\circ$ , Дж/(моль·К)
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$	G	60.5	$1500 \pm 3$	$33.0 \pm 1.0$
	I	386	$50200 \pm 200$	$130.0 \pm 3.0$
$K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$	I	395	$800 \pm 100$	$2.00 \pm 0.02$
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$	I	403	$6900 \pm 100$	$17.1 \pm 0.5$

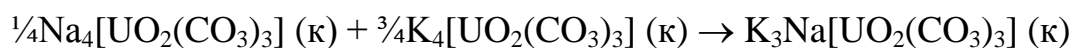
Численным интегрированием зависимостей  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\ln T)$  определили энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученных веществ. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычислили по уравнению Гиббса-Гельмгольца. По абсолютным энтропиям вычислили стандартную энтропию образования при 298.15К изученных соединений. По этим величинам и стандартным энтальпиям образования вычислили стандартные функции Гиббса образования при 298.15 К (табл. 12).

Таблица 12. Абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции образования некоторых уранилтрикарбонатов при  $T=298.15K$

Соединение	$S^\circ(298)$ , Дж/моль	$-\Delta_f S^\circ(298)$ , Дж/моль·К	$-\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль
$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$451.3 \pm 1.4$	$949.0 \pm 1.5$	$3727 \pm 9$
$K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$485.0 \pm 1.5$	$955.5 \pm 1.6$	$3716 \pm 9$
$K_4[UO_2(CO_3)_3]$ (к)	$447.8 \pm 1.3$	$1006.1 \pm 1.4$	$3730 \pm 9$

На основании полученных данных нами рассчитаны и проанализированы стандартные термодинамические функции при 298.15К реакции синтеза

синтетического аналога минерала гримзелита  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ , который можно представить в виде следующей схемы:



$$\Delta_r H^\circ(298) = 24.0 \pm 11.0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S^\circ(298) = 37.0 \pm 3.0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta_r G^\circ(298) = 13.0 \pm 11.5 \text{ кДж/моль};$$

$$K_a(298) = 5.30 \times 10^{-3}.$$

Вследствие того, что функция Гиббса реакции образования является положительной величиной, то образование данного соединения является термодинамически выгодным процессом при повышенных температурах.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны и оптимизированы методики синтеза уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов. Методом осаждения из раствора и методом ионного обмена получены соединения с общей формулой  $M^k_{4/k}[UO_2(CO_3)_3] \cdot nH_2O$ , где  $M^k$  – Li, Na, K, Rb, Cs,  $NH_4$ , Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba,  $n=0\div 18$ . Всего синтезировано 14 соединений, из которых производные Li, Rb и Ag получены и исследованы впервые.
2. Строение уранилтрикарбонатов изучено методами порошковой рентгенографии и рентгеноструктурного анализа. Впервые расшифрована кристаллическая структура  $Rb_4[UO_2(CO_3)_3]$ . Установлено, что основу структуры уранилтрикарбонатов составляет комплекс  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , построенный из гексагональной бипирамиды  $UO_8$  и трех треугольных карбонатных групп  $CO_3$ , бидентатно координированных на атом урана. Определено, что группировка  $U(CO_3)_3$  может принимать форму "плоскости", "волны" или "зонтика" с симметрией уранилтрикарбонатного комплекса  $D_{3h}$ ,  $C_{2v}$  и  $C_1$ , соответственно. Проведена кристаллохимическая систематика соединений и установлено, что исследуемые уранилтрикарбонаты относятся к двум кристаллохимическим группам: бейлиита с моноклинной или ромбической сингонией и андерсонита с гексагональной или тригональной сингонией.
3. Методом ИК спектроскопии проведено исследование функционального состава уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов. В спектрах исследуемых соединений выявлено наличие четырех типов независимых колебаний: уранильной, карбонатной, аммонийной группы (в случае  $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ ) и молекул воды (в случае кристаллогидратов). С использованием математического моделирования, основанного на теории малых колебаний, проведен расчет комплекса  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  с симметрией  $D_{3h}$ . В результате найдена матрица кинематических коэффициентов и проведен расчет положения полос поглощения в спектре.



4. Методом термического анализа в сочетании с методом рентгенографии изучены процессы дегидратации и термическая устойчивость уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов. Согласно полученным данным, термический распад исследуемых соединений протекает в несколько стадий по общей схеме: дегидратация (в случае кристаллогидратов) → декарбоксилирование → образование уранатов  $M_{2/k}^k UO_4$  или  $M_{4/k}^k UO_5$ . Определено, что температуры образования безводных соединений зависят от количества стадий дегидратации.
5. Для двадцати двух неорганических соединений – уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов, фаз смешанного состава, а также промежуточных кристаллогидратов и безводных соединений – с помощью реакционной адиабатической калориметрии впервые определены стандартные энтальпии образования при 298.15 К. Рассчитаны стандартные энтальпии реакций синтеза из раствора и дегидратации уранилтрикарбонатов. Показано, что для уранилтрикарбонатов, за исключением производных таллия, стронция и бария, реакция синтеза из раствора является эндотермическим процессом. Величины энтальпий реакций дегидратации кристаллогидратов уранилтрикарбонатов одно- и двухвалентных элементов свидетельствуют о прочной координационной связи молекул воды в структуре.
6. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучены температурные зависимости изобарных теплоемкостей трех уранилтрикарбонатов одновалентных элементов в интервале (8–10) ÷ (450–640) К. Сопоставлено поведение этих зависимостей в области гелиевых температур с размерностью структуры  $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ ,  $K_4[UO_2(CO_3)_3]$  и  $K_3Na[UO_2(CO_3)_3]$ . Исследованы фазовые переходы в соединениях. Определены абсолютные энтропии, стандартные энтропии образования и функции Гиббса образования при 298.15 К данных уранилтрикарбонатов.

## Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Черноруков, Н.Г. Синтез и кристаллическая структура тетрарубидийуранилтрикарбоната. / Н.Г. Черноруков, Ю.Н. Михайлов, А.В. Князев, А.С. Канищева, **Е.В. Замковая (Власова)** // Координационная химия. – 2005. – Т.31. – № 5. – С.387-390.
2. Карякин, Н.В. Термодинамика трикалийнатрийуранилтрикарбоната. / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева, Т.А. Быкова, **Е.В. Замковая (Власова)** // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79. – №6. – С.1005-1009.
3. Карякин, Н.В. Термодинамика тетракалийуранилтрикарбоната. / Н.В. Карякин, Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.А. Князева, А.В. Маркин, **Е.В. Замковая (Власова)** // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79. – №10. – С.1758-1763.
4. Черноруков, Н.Г. Исследование уранилкарбонатов одновалентных металлов. / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **Е.В. Власова**, А.В. Ершова // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53. – №4. – С.528-536.
5. Черноруков, Н.Г. Физико-химическое исследование уранилкарбонатов щелочноземельных металлов. / А.В. Князев, **Е.В. Власова**, Н.Ю. Кузнецова // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – №3. – С.213-217.
6. **Замковая (Власова), Е.В.** Исследование уранилкарбонатов одновалентных металлов методом прецизионной ИК-спектроскопии. / Е.В. Замковая (Власова), М.А.Князева // Третья Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород. – 24-27 мая 2004. С.17-18.
7. **Замковая (Власова), Е.В.** Синтез и кристаллическая структура тетрарубидийуранилтрикарбоната / Е.В. Замковая (Власова) // Молодежь и химия: Материалы Международной научной конференции. Красноярск. 14–17 декабря 2004 г. С.16-18.
8. Князев, А.В. Термодинамика минералоподобных соединений урана. / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, **Е.В. Власова**, Р.А. Власов, Т.А. Гурьева, А.В. Ершова, Ю.С. Сажина, А.А. Сазонов // Вестник УГТУ – УПИ №15(67). Актуальные проблемы физической химии твердого тела. Сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ. – 2005. – С.17-23.
9. Князев, А.В. Химическая термодинамика уранильных соединений. / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, Н.Н. Смирнова, **Е.В.Власова**, Р.А. Власов, Т. А. Гурьева, А.В. Ершова, М.Н. Марочкина, Ю.С. Сажина // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва. – 27 июня-2 июля 2005. – С.132.
10. Knyazev, A.V. Synthesis and chemical thermodynamics of uranyl compounds. / A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, **E.V. Vlasova**, R.A. Vlasov, T.A. Gur'eva, A.V. Ershova, A.A. Sazonov // 15<sup>th</sup> Radiochemical Conference. Marianske Lazne. Czech Republic. – 23-28 April 2006. – P.191.
11. Князев, А.В. Фазообразование в системе  $M^kO_{k/2} - A^zO_{z/2} - UO_3(ThO_2) - H_2O$  ( $M^k$  – одно-, двух- и трехвалентные металлы;  $A^z$  – анионообразующие атомы). / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, Н.Н. Смирнова, **Е.В. Власова**, М.Н. Марочкина, З.С. Макарычева // Пятая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2006”. Дубна. 23-27 октября 2006. – С.69.
12. **Власова, Е.В.** Исследование строения и свойств уранилсульфатов и уранилкарбонатов одновалентных элементов. / Е.В.Власова, А.В. Князев, // Пятая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2006”. Дубна. 23-27 октября 2006. – С.69-70.
13. Chernorukov, N.G. Crystal chemistry of uranium and thorium compounds / N.G. Chernorukov, A.V. Knyazev, **E.V. Vlasova**, A.A. Sazonov. // Crystal Chemistry and Diffraction Studies of Minerals - 2007. Miass. Russia. – 2-6 July 2007. – P.67-68.