

# Синтез и исследование ураноборатов щелочно-земельных металлов состава $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$

© Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Кортикова

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

Получено 16.12.2002

УДК 546.791.6

Синтезированы и исследованы неизвестные ранее соединения состава  $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$  ( $A^{II}$  – Mg, Ca, Sr, Ba;  $n = 0-7$ ). Методами рентгенографии, ИК спектроскопии и термографии изучено строение данных соединений и процессы их термораспада.

Уранобораты различных металлов с общей формулой  $A^k[BUO_5]_k \cdot nH_2O$  могут выступать как одна из форм связывания радионуклидов в окружающей среде и в различных технологических процессах. Однако к настоящему времени изучены только уранобораты щелочных металлов [1–5]. Информация о возможности образования ураноборатов двухвалентных металлов состава  $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$  в литературе отсутствует.

В данной работе методами рентгенографии, ИК спектроскопии и термографии изучены строение, процессы дегидратации и термораспада ураноборатов щелочно-земельных металлов.

## Экспериментальная часть

Уранобораты щелочно-земельных металлов получали методом ионного обмена в гидротермальных условиях при 130°C в течение 48 ч. Для этого в тefлоновую ампулу объемом 50 мл помещали 0.1 г уранобората калия  $KBUO_5$  и раствор 0.3 моль/л соответствующего нитрата щелочно-земельного металла. Методика синтеза  $KBUO_5$  приведена в работе [5]. Полученные при данных условиях образцы имели следующий состав:  $Mg(BUO_5)_2 \cdot 7H_2O$ ,  $Ca(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Sr(BUO_5)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$ .

Образцы ураноборатов магния, стронция и бария промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 20°C. Следует отметить, что тетрагидрат уранобората кальция в этих условиях дегидратируется и сохраняет свой состав лишь при температуре ниже 10°C.

Фазовую индивидуальность полученных соединений контролировали методом рентгенографии. Элементный состав устанавливали по известным аналитическим методикам фотометрически. Бор(III) определяли по реакции с хинализирином в среде концентрированной  $H_2SO_4$  ( $\lambda_{\max} = 625$  нм) [6]. Анализ на содержание U(VI) проводили по поглощению его комплекса с арсеназо III ( $\lambda_{\max} = 650$  нм, pH 3) [7]. Количество щелочно-земельного металла вычисляли по разности 100% –  $\Sigma \mathcal{E}\%$  ( $B_2O_3$ ,  $UO_3$ ,  $H_2O$ ), где  $\mathcal{E}$  – экспериментальное содержание элементов. Общее количество воды в кристаллогидратах определяли гравиметрически

по убыли массы в процессе прокаливания при 600°C до безводных фаз в течение 2 ч. В работе использовали фотоколориметр КФК-3, рН-метр-милливольтметр рН-121.

Рентгенограммы кристаллогидратов ураноборатов щелочно-земельных металлов, безводных фаз и продуктов термораспада записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 ( $CoK_{\alpha}$ -излучение). ИК спектры соединений, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле, записывали на Фурье-спектрометре IFS-120HR фирмы Bruker. Точность определения максимумов поглощения 0.1–0.2  $cm^{-1}$ . Термический анализ проводили на дериватографе системы Paulik–Paulik–Erdey (скорость нагрева 10 град/мин).

## Результаты и обсуждение

Согласно результатам химического и термогравиметрического методов анализа (табл. 1), составы полученных соединений соответствуют формулам  $Mg(BUO_5)_2 \cdot 7H_2O$ ,  $Ca(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Sr(BUO_5)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$ . Все полученные соединения в сравнении с ураноборатами щелочных металлов [3, 4] являются кристаллогидратами с большим содержанием молекулярной воды, а ее количество уменьшается от производных магния к производным бария (рис. 1). Это соответствует существенно большему энтальпиям гидратации ионов щелочно-земельных металлов и их уменьшению в ряду Mg–Ca–Sr–Ba. По данным рентгенометрических измерений (табл. 2), в процессе обмена

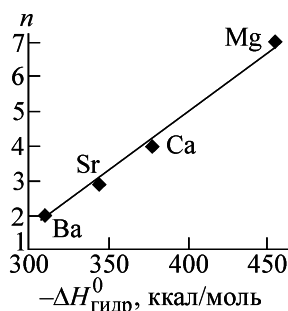
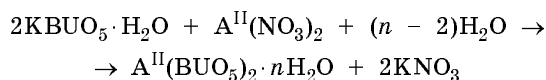


Рис. 1. Корреляция между гидратным числом ( $n$ ) соединений  $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$  и энтальпией гидратации катиона щелочно-земельного металла.

Таблица 1. Химический состав полученных образцов соединений ряда  $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$ 

| Соединение                | $A^{II}O$ , % |           | $B_2O_3$ , % |           | $UO_3$ , % |           | $H_2O$ , % |           |
|---------------------------|---------------|-----------|--------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
|                           | найдено       | вычислено | найдено      | вычислено | найдено    | вычислено | найдено    | вычислено |
| $Mg(BUO_5)_2 \cdot 7H_2O$ | 5.16          | 4.99      | 8.60         | 8.62      | 70.65      | 70.79     | 15.59      | 15.61     |
| $Ca(BUO_5)_2 \cdot H_2O$  | 8.02          | 7.83      | 9.71         | 9.73      | 79.76      | 79.92     | 2.51       | 2.52      |
| $Sr(BUO_5)_2 \cdot 3H_2O$ | 13.13         | 12.96     | 8.69         | 8.71      | 71.43      | 71.57     | 6.75       | 6.76      |
| $Ba(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$ | 18.61         | 18.45     | 8.36         | 8.38      | 68.70      | 68.84     | 4.33       | 4.34      |

Таблица 2. Рентгенографические характеристики ураноборатов щелочно-земельных металлов

| $d$ , Å                      | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % | $d$ , Å | $I$ , % |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $Mg(BUO_5)_2 \cdot 7H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 8.255                        | 100     | 4.461   | 22      | 3.504   | 13      | 3.018   | 7       | 2.767   | 26      | 2.334   | 16      | 2.079   | 22      | 1.908   | 9       |         |         |
| 6.295                        | 73      | 4.288   | 24      | 3.267   | 16      | 2.973   | 43      | 2.732   | 22      | 2.249   | 5       | 1.970   | 11      | 1.882   | 5       |         |         |
| 5.834                        | 52      | 4.152   | 92      | 3.228   | 17      | 2.870   | 20      | 2.513   | 6       | 2.196   | 11      | 1.955   | 18      | 1.846   | 6       |         |         |
| 4.755                        | 9       | 4.002   | 32      | 3.156   | 10      | 2.839   | 20      | 2.489   | 6       | 2.154   | 11      | 1.927   | 9       | 1.793   | 9       |         |         |
| $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 7.499                        | 100     | 3.473   | 24      | 2.849   | 6       | 2.324   | 5       | 2.047   | 13      | 1.937   | 10      | 1.754   | 6       | 1.667   | 10      | 1.546   | 6       |
| 3.801                        | 34      | 3.440   | 33      | 2.546   | 19      | 2.259   | 6       | 2.004   | 11      | 1.908   | 10      | 1.720   | 4       | 1.650   | 6       | 1.526   | 3       |
| 3.708                        | 14      | 3.137   | 48      | 2.392   | 4       | 2.168   | 5       | 1.977   | 6       | 1.774   | 7       | 1.691   | 6       | 1.568   | 7       |         |         |
| $Mg(BUO_5)_2 \cdot 3H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 6.492                        | 100     | 4.855   | 8       | 3.957   | 18      | 3.436   | 10      | 3.010   | 10      | 2.843   | 10      | 2.158   | 9       | 2.068   | 9       | 1.840   | 8       |
| 5.395                        | 11      | 4.598   | 8       | 3.779   | 7       | 3.233   | 25      | 2.944   | 12      | 2.685   | 8       | 2.091   | 8       | 1.874   | 8       |         |         |
| $Mg(BUO_5)_2 \cdot H_2O$     |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 5.786                        | 100     | 3.706   | 16      | 3.334   | 38      | 3.084   | 38      | 2.556   | 18      |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 4.270                        | 22      | 3.371   | 54      | 3.213   | 56      | 2.900   | 22      | 2.501   | 18      |         |         |         |         |         |         |         |         |
| $Ca(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 7.532                        | 100     | 3.649   | 9       | 3.292   | 28      | 3.133   | 34      | 1.940   | 22      |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 3.759                        | 25      | 3.493   | 22      | 3.189   | 13      | 2.662   | 9       | 1.936   | 13      |         |         |         |         |         |         |         |         |
| $Ca(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 6.724                        | 100     | 3.475   | 36      | 3.376   | 29      | 3.152   | 18      | 3.129   | 23      | 3.088   | 41      | 2.424   | 13      | 2.264   | 6       | 2.006   | 8       |
| $Ca(BUO_5)_2 \cdot H_2O$     |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 6.257                        | 100     | 3.649   | 38      | 3.298   | 19      | 3.119   | 68      | 2.608   | 18      | 2.329   | 11      | 1.942   | 19      | 1.871   | 12      |         |         |
| 4.377                        | 23      | 3.498   | 18      | 3.204   | 18      | 2.665   | 5       | 2.521   | 7       | 2.085   | 5       | 1.918   | 12      |         |         |         |         |
| $Ca(BUO_5)_2 \cdot 0.66H_2O$ |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 6.295                        | 36      | 4.558   | 32      | 3.569   | 11      | 3.242   | 20      | 2.920   | 12      | 2.475   | 9       | 1.943   | 19      | 1.842   | 15      |         |         |
| 6.056                        | 100     | 4.219   | 8       | 3.481   | 13      | 3.142   | 45      | 2.715   | 14      | 2.416   | 9       | 1.910   | 11      |         |         |         |         |
| 4.810                        | 12      | 3.786   | 10      | 3.329   | 43      | 2.989   | 14      | 2.668   | 16      | 2.083   | 7       | 1.857   | 13      |         |         |         |         |
| $Ca(BUO_5)_2$                |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 5.791                        | 100     | 4.152   | 84      | 3.302   | 34      | 2.903   | 30      | 2.603   | 35      | 2.008   | 33      | 1.931   | 21      | 1.809   | 35      | 1.725   | 32      |
| 5.185                        | 10      | 3.44    | 100     | 3.192   | 100     | 2.69    | 47      | 2.433   | 20      | 1.981   | 38      | 1.881   | 25      | 1.778   | 15      | 1.691   | 15      |
| 4.659                        | 15      | 3.351   | 100     | 3.132   | 65      | 2.648   | 80      | 2.078   | 25      | 1.945   | 30      | 1.836   | 36      | 1.768   | 25      | 1.634   | 15      |
| $Sr(BUO_5)_2 \cdot 3H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 6.858                        | 10      | 3.557   | 20      | 3.481   | 57      | 3.403   | 47      | 3.062   | 84      | 2.432   | 18      | 1.972   | 22      | 1.922   | 28      | 1.907   | 18      |
| $Sr(BUO_5)_2 \cdot 2H_2O$    |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 6.681                        | 100     | 3.447   | 25      | 3.365   | 69      | 2.402   | 26      | 1.990   | 11      | 1.880   | 32      | 1.701   | 9       | 1.660   | 8       |         |         |
| 5.706                        | 16      | 3.414   | 41      | 3.048   | 81      | 2.245   | 16      | 1.973   | 8       | 1.712   | 16      | 1.686   | 10      |         |         |         |         |

Таблица 2 (продолжение)

| $d, \text{Å}$   | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ | $d, \text{Å}$ | $I, \%$ |
|---|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|---------------|---------|
| $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.616   | 100     | 3.419         | 32      | 3.036         | 48      | 2.377         | 15      | 1.992         | 6       | 1.855         | 6       |               |         |               |         |               |         |
| 3.458   | 15      | 3.292         | 40      | 2.756         | 7       | 2.192         | 8       | 1.908         | 16      | 1.708         | 8       |               |         |               |         |               |         |
| $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$    |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.512   | 100     | 5.706         | 8       | 3.408         | 31      | 3.057         | 24      | 2.366         | 14      | 1.990         | 8       |               |         |               |         |               |         |
| 6.219   | 9       | 3.458         | 14      | 3.272         | 42      | 3.023         | 46      | 2.186         | 9       |               |         |               |         |               |         |               |         |
| $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$                      |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.656   | 100     | 3.199         | 50      | 2.735         | 26      | 2.077         | 9       | 1.977         | 24      | 1.887         | 18      |               |         |               |         |               |         |
| 3.355   | 45      | 3.044         | 69      | 2.501         | 9       | 2.031         | 18      | 1.902         | 14      |               |         |               |         |               |         |               |         |
| $\beta\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$                       |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.432   | 29      | 4.152         | 60      | 3.360         | 67      | 3.048         | 50      | 2.652         | 34      | 2.506         | 9       | 2.027         | 3       | 1.962         | 4       |               |         |
| 6.056   | 100     | 3.447         | 60      | 3.204         | 100     | 2.742         | 41      | 2.611         | 17      | 2.091         | 7       | 1.985         | 10      | 1.910         | 6       |               |         |
| $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.950   | 100     | 3.487         | 100     | 3.419         | 39      | 3.079         | 81      | 2.810         | 9       | 2.453         | 18      | 2.332         | 17      | 1.997         | 14      | 1.935         | 33      |
| $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.835   | 100     | 3.442         | 77      | 3.066         | 56      | 2.795         | 8       | 2.432         | 14      | 2.296         | 10      | 1.997         | 9       | 1.973         | 7       | 1.916         | 29      |
| $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$    |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.768   | 100     | 3.365         | 43      | 2.799         | 11      | 2.315         | 8       | 1.893         | 24      |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 3.419   | 82      | 3.057         | 66      | 2.416         | 16      | 1.996         | 16      | 1.713         | 13      |               |         |               |         |               |         |               |         |
| $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.702   | 100     | 6.182         | 20      | 3.376         | 67      | 3.318         | 43      | 3.238         | 19      | 3.044         | 76      | 1.880         | 26      |               |         |               |         |
| $\alpha\text{-Ba}(\text{BUO}_5)_2$                      |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.574   | 100     | 3.381         | 50      | 3.242         | 23      | 2.900         | 15      | 2.196         | 11      |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.257   | 17      | 3.313         | 47      | 3.036         | 61      | 2.377         | 12      | 1.972         | 13      |               |         |               |         |               |         |               |         |
| $\beta\text{-Ba}(\text{BUO}_5)_2$                       |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |               |         |
| 6.812   | 58      | 6.201         | 31      | 3.430         | 67      | 3.313         | 15      | 3.184         | 11      | 3.006         | 56      | 2.377         | 11      | 1.972         | 13      |               |         |
| 6.574   | 100     | 4.244         | 16      | 3.398         | 100     | 3.252         | 12      | 3.057         | 13      | 2.778         | 16      | 2.196         | 11      |               |         |               |         |

слоистый тип кристаллической решетки в ураноборатах щелочно-земельных металлов сохраняется. Это подтверждается присутствием на рентгенограммах интенсивных дифракционных максимумов отражения в области малых углов и зависимостью межслоевого расстояния от количества гидратной воды (рис. 2).

ИК спектроскопические данные (табл. 3) также подтверждают структурную и функциональную аналогию, однотипную форму и одинаковую компоновку полиэдров бора и урана в кристаллогидратах ураноборатов щелочных и щелочно-земельных металлов. В ИК спектрах всех кристаллогидратов (рис. 3) можно выделить интервалы частот, в которых проявляются колебания боркислородного тетраэдра, образующегося в результате координационного переноса свободной электронной пары атома кислорода молекулярной воды на

вакантную  $p$ -орбиталь атома бора в плоскотреугольной группе  $\text{BO}_3$  по схеме  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BO}_3$ . При этом колебательная индивидуальность воды в значи-

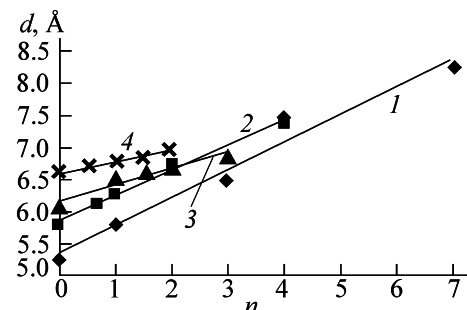


Рис. 2. Зависимость межслоевого расстояния ( $d$ ) от гидратного числа ( $n$ ) в соединениях  $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{A}^{\text{II}}$ : 1 — Mg, 2 — Ca, 3 — Sr, 4 — Ba.

Таблица 3. Отнесение полос ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах соединений состава  $A^{II}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $A^{II}$  – Mg, Ca, Sr, Ba;  $n = 0-7$ )

| Отнесение                           | $\text{Mg}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  |  |                                  |   | $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$        |   |   |
|-------------------------------------|--|--|----------------------------------|---|--|---|---|
|                                     | $n = 7$  | $n = 4$  | $n = 3$                          | $n = 1$   | $n = 2$  | $n = 1$   | $n = 2/3$   |
| $\nu(\text{H}_2\text{O})$           | 3498.3 с<br>3299.6 ср                                  | 3513.7 пл<br>3385.4 с  | 3543.1 с<br>3456.5 сл            | 3456.5 с  | 3458.4 с<br>3209.6 ср  | 3549.3 сл<br>3425.9 сл  | 3423.0 с  |
| $\nu(\text{BO-H})$                  | 3168.5 ср  | 3262.9 пл  | 3156.5 сл                        | 3256.5 с  |  | 3198.4 сл   | 3206.1 с  |
| $\delta(\text{H}_2\text{O})$        | 1672.6 пл<br>1650.1 с<br>1631.5 пл                     | 1632.4 с   | 1636.5 с<br>1616.5 пл            | 1629.8 с  | 1634.1 пл<br>1606.4 с  | 1645.9 пл<br>1623.8 с   | 1642.1 сл   |
| Составная полоса                    | 1299.8 сл  | 1311.4 сл  |                                  |   |  |   |   |
| $\nu(\text{BO}_4)$                  | 1160.3 с<br>1069.7 ср<br>997.7 с                       | 1224.6 пл<br>1171.5 сл<br>1159.0 сл<br>1058.7 сл<br>978.7 сл | 1129.8 сл<br>1029.8 с<br>989.8 с | 1136.5 с<br>976.4 с                                     | 1163.5 ср<br>1151.3 ср<br>1087.7 сл<br>1010.5 сл<br>961.7 сл | 1172.5 ср<br>1088.6 сл<br>1049.1 сл<br>965.2 с                              | 1209.1 сл<br>1168.7 пл<br>1153.2 ср<br>1119.5 пл<br>1048.8 сл<br>1023.1 ср<br>961.3 с |
| $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ | 930.2 с  | 896.7 с  | 909.8 с<br>876.4 пл              | 916.5 с   | 882.6 с  | 904.5 с<br>879.4 с  | 907.3 с<br>874.6 с  |
| $\delta(\text{BO}_4)$               | 854.3 с<br>829.2 пл<br>754.7 сл<br>610.0 ср<br>570.8 с | 818.6 пл<br>767.5 сл<br>618.1 сл                             | 843.1 с<br>789.8 ср<br>543.0 ср  | 849.8 пл<br>836.5 с<br>743.1 сл<br>663.1 сл<br>549.8 ср | 854.3 пл<br>746.9 с<br>605.5 сл                              | 858.2 с<br>840.8 пл<br>820.6 пл<br>753.1 с<br>745.4 с<br>702.9 с<br>618.1 с | 858.2 пл<br>812.8 с<br>755.0 пл<br>739.6 с<br>618.1 сл<br>569.9 сл                    |

Таблица 3 (продолжение)

| Отнесение                           | $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$        |                                    |  |  | $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |   |   |   |
|-------------------------------------|--|------------------------------------|--|--|---|---|---|---|
|                                     | $n = 3$  | $n = 2$                            | $n = 1.5$  | $n = 1$  | $n = 2$   | $n = 1.5$   | $n = 1$                                       | $n = 0.5$                               |
| $\nu(\text{H}_2\text{O})$           | 3489.6 пл<br>3408.1 пл<br>3344.4 с                           | 3319.9 с                           | 3435.6 сл<br>3372.4 сл<br>3306.8 сл                          | 3520.4 пл<br>3415.3 пл<br>3359.9 с                           | 3483 пл<br>3409 пл                                    | 3409 сл   | 3480 пл<br>3363 с                             | 3336 сл                                 |
| $\nu(\text{BO-H})$                  | 3230.2 пл<br>3147.7 пл                                       |                                    | 3234.0 сл<br>3160.3 сл                                       | 3238.4 пл<br>3164.1 пл                                       | 3253 с  | 3280 сл<br>3160 сл  |   |   |
| $\delta(\text{H}_2\text{O})$        | 1615.6 ср  | 1625.7 с                           | 1618.9 сл  | 1606.4 с   | 1653 пл<br>1613 ср                                    | 1650 пл<br>1613 сл  | 1650 пл<br>1613 ср                            | 1613 сл                                 |
| Составная полоса                    | 1304.6 ср  | 1308.5 с                           |  |  | 1409 ср<br>1307 ср                                    | 1409 ср<br>1307 с   | 1409 ср<br>1310 ср                            | 1406 ср<br>1306 ср                      |
| $\nu(\text{BO}_4)$                  | 1156.1 ср<br>1106.9 сл<br>1087.7 сл<br>1011.9 сл<br>959.9 ср | 1266.0 ср<br>1220.7 ср<br>964.2 пл | 1164.3 ср<br>1149.8 ср<br>1083.3 сл<br>1006.2 ср<br>963.3 ср | 1165.3 ср<br>1151.8 ср<br>1086.2 ср<br>1024.9 сл<br>966.6 ср | 1200 ср<br>1160 пл<br>1060 сл<br>953 ср               | 1200 ср<br>1153 пл<br>1100 ср<br>1067 сл<br>1017 сл<br>953 ср | 1190 ср<br>1100 ср<br>1057 ср<br>943 ср       | 1187 ср<br>1100 сл<br>1067 ср<br>940 пл |
| $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ | 908.3 пл   | 865.9 с                            | 932.4 сл<br>913.4 сл<br>886.1 ср                             | 930.0 сл<br>886.6 пл   | 873 пл  | 890 пл  | 877 пл  | 877 пл                                  |
| $\delta(\text{BO}_4)$               | 822.9 с<br>749.2 пл<br>609.4 сл                              | 621.0 сл                           | 831.2 с<br>767.0 сл<br>611.3 сл<br>566.0 ср                  | 835.0 с<br>751.1 сл<br>732.8 сл<br>561.7 ср                  | 820 с<br>733 ср<br>607 ср<br>533 сл                   | 830 с<br>733 ср<br>607 сл<br>513 сл                           | 823 с<br>736 ср<br>630 сл<br>603 сл<br>543 сл | 820 ср<br>740 ср<br>620 сл<br>553 ср    |

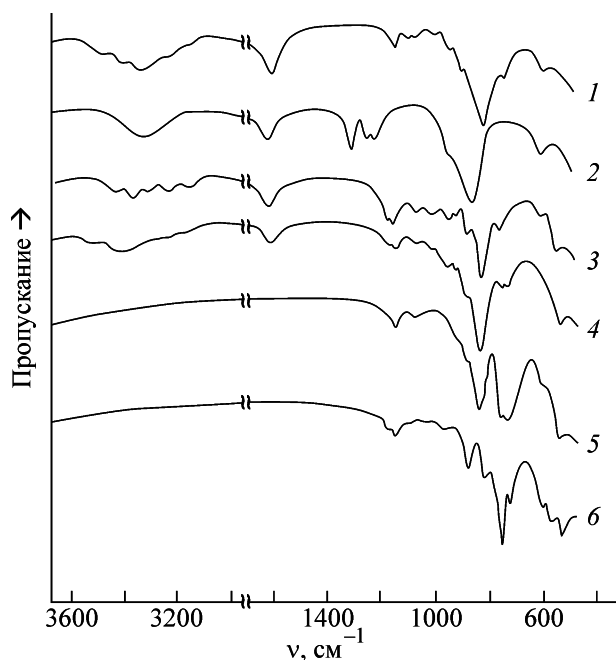


Рис. 3. ИК спектры соединений  $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .  $n$ : 1 - 3, 2 - 2, 3 - 1.5, 4 - 1, 5 - 0 ( $\alpha$ -форма), 6 - 0 ( $\beta$ -форма).

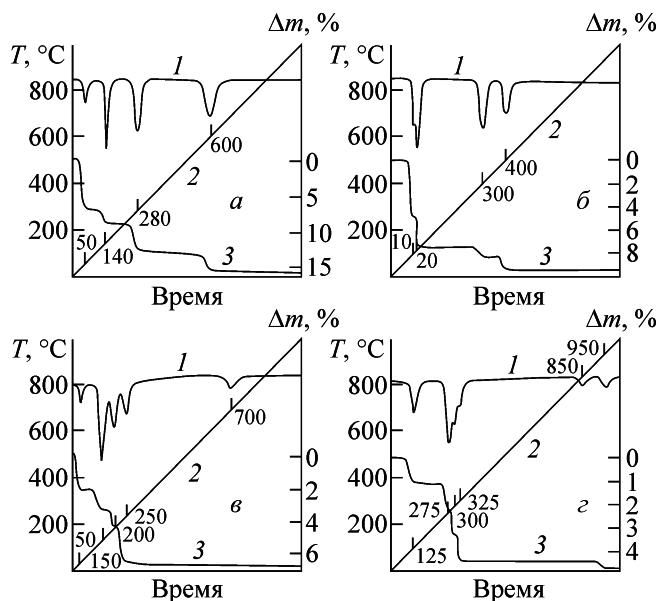
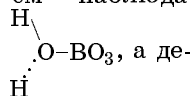


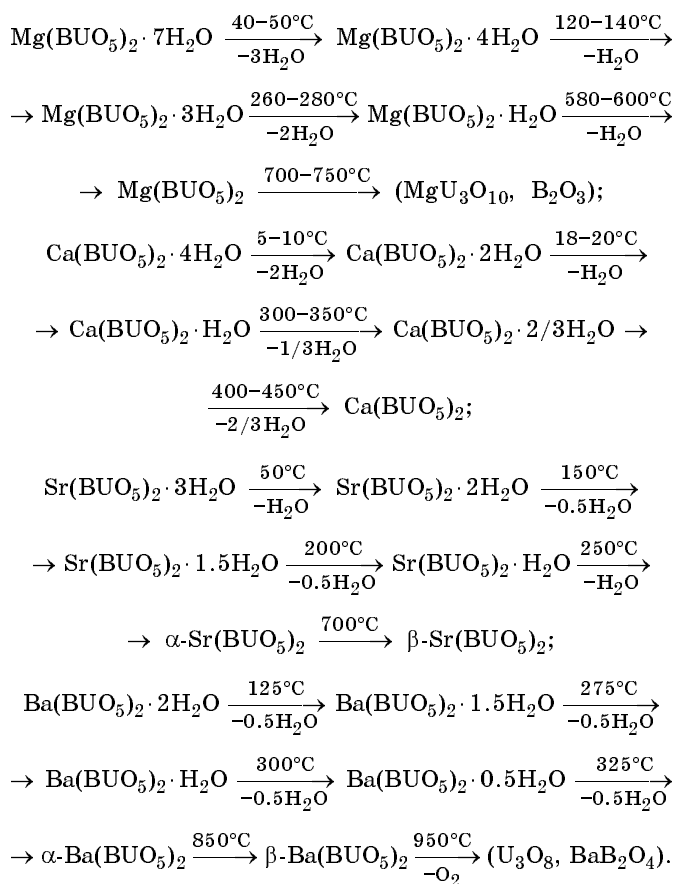
Рис. 4. Термограммы соединений  $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . а -  $\text{Mg}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , б -  $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в -  $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г -  $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 1 - ДТА, 2 - T, 3 - ТГ.

тельной мере сохраняется. Так, в области  $1160\text{--}940$  и  $850\text{--}570\text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные и деформационные колебания связей В-О боркислородного тетраэдра соответственно. Важно, что в спектрах отсутствуют валентные колебания связей В-О, характерные для треугольной координации, которые должны находиться в области  $1300\text{ см}^{-1}$  [4]. В области  $3300\text{--}3150\text{ см}^{-1}$  наблюда-



формационные колебания Н-О-В в этой группировке в ИК области неактивны. Вся вода в кристаллогидратах ураноборатов щелочно-земельных металлов сохраняет молекулярную индивидуальность, и для нее характерны полосы в области валентных ( $3500\text{--}3340\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1650\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ ) колебаний. Наличие перегибов на максимумах деформационных колебаний указывает на различную энергию связей в кристаллогидратах ураноборатов щелочно-земельных металлов, что подтверждается различными температурными интервалами дегидратации.

Для установления особенностей структурообразования в системах  $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2$  был выполнен термический анализ в сочетании с методом высокотемпературной рентгенографии. В результате установлено, что термораспад всех соединений протекает постадийно с образованием ряда промежуточных кристаллогидратов. На рис. 4 приведены термограммы исследованных ураноборатов, на основании которых в сочетании с динамическим методом термического анализа предложены нижеследующие схемы реакций распада:



В процессе дегидратации структура промежуточных кристаллогидратов сохраняет слоистый мотив, однако при этом наблюдается уменьшение межслоевого расстояния (рис. 2). Анализ приве-

денных на рис. 2 линейных зависимостей показывает, что межслоевое расстояние в структуре соединений определяется наибольшей по размеру частицей – катионом металла или молекулой воды, поэтому в производных с малыми катионами, в нашем случае магния и кальция, межслоевое расстояние уменьшается значительней по мере уменьшения гидратного числа, чем в случае производных стронция и бария. Понижение температуры дегидратации от уранобората магния к ураноборату бария на стадии полного обезвоживания указывает на то, что в связывании молекулы воды в моногидратах принимают участие не только атом бора, но и межслоевой атом щелочно-земельного металла.

При полной дегидратации в отличие от ураноборатов щелочных металлов [1, 2, 4] в структуре ураноборатов щелочно-земельных металлов происходят существенные изменения. В работе [8] приведены данные о структуре монокристалла  $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ , полученного реакцией в твердой фазе. Структура данного соединения имеет псевдослоистое строение, атом кальция входит в состав слоя  $[\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2]_{2\infty}^0$ , содержащего полиэдры урана в форме пентагональных бипирамид, соединенных между собой по общему ребру в димеры  $\text{U}_2\text{O}_{12}$ , а также октаэдры  $\text{UO}_6$ , которые совместно с димерами  $\text{U}_2\text{O}_{12}$  образуют цепи урановых полиэдров. Цепи объединены между собой октаэдрами  $\text{UO}_6$  и треугольниками  $\text{BO}_3$  в форме димеров  $\text{B}_2\text{O}_5$ . Атом кальция в составе слоя формирует свой координационный полиэдр в форме пентагональной бипирамиды из экваториальных атомов кислорода слоя, входящих в состав координационных полиэдров бора и урана этого же слоя, и двух атомов кислорода прилежащих слоев. Все слои связаны между собой химически кальций-кислородными связями, и структура в целом имеет каркасный характер. Полученное нами в процессе дегидратации соединение  $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$  является полным рентгенографическим аналогом литературного прототипа и имеет такое же строение. Таким образом, в процессе полного обезвоживания уранобората кальция происходит химическая сшивка слоев с изменением формы всех координационных полиэдров. Атом магния в силу небольших размеров не склонен к семерной координации, поэтому при полной дегидратации структура  $\text{Mg}(\text{BUO}_5)_2$  приобретает аморфный характер и при дальнейшем повышении температуры, не кристаллизуясь, распадается до соединений  $\text{MgU}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Уранобораты стронция и бария при полной дегидратации ведут себя по-другому. Более широкий набор возможных координационных состояний атомов стронция и бария, по-видимому, является причиной того, что структуры  $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$  и  $\alpha\text{-Ba}(\text{BUO}_5)_2$  сохраняют слоистое строение, а атомы этих щелочно-земельных металлов занимают позиции между слоями. В пользу этого свиде-

**Таблица 4.** Отнесение полос ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК спектрах соединений  $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2$  ( $\text{A}^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$ )

| Отнесение                           | $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$ | $\alpha\text{-Ba}(\text{BUO}_5)_2$ | $\beta\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$ | $\beta\text{-Ba}(\text{BUO}_5)_2$ |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$       | 1299.3 ср                          | 1306 ср                            | 1305.6 ср                         | 1293 с                            |
| $\nu_{\text{s}}(\text{B-O})$        | 1162.4 ср                          | 1227 пл                            | 1168.7 сл                         | 1200 с                            |
|                                     | 1147.4 ср                          | 1187 ср                            | 1153.2 сл                         | 1180 с                            |
|                                     | 1078.0 ср                          | 1093 ср                            | 1091.5 сл                         | 1073 ср                           |
|                                     |                                    | 1060 ср                            | 1032.2 сл                         | 1013 сл                           |
|                                     |                                    | 1027 пл                            |                                   |                                   |
|                                     |                                    | 1006 пл                            |                                   |                                   |
| $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ | 960.0 сл                           | 973 сл                             | 967.6 ср                          | 953 сл                            |
|                                     | 923.7 сл                           | 906 с                              | 882.8 с                           | 920 с                             |
| $\pi(\text{BO}_3^{3-})$             | 884.7 с                            | 887 с                              |                                   |                                   |
|                                     | 824.4 пл                           |                                    | 832.1 пл                          | 860 пл                            |
| $\nu_{\text{s}}(\text{UO}_7)$       | 809.5 пл                           |                                    | 816.2 с                           | 827 с                             |
|                                     |                                    | 800 с                              |                                   | 800 ср                            |
| $\delta_{\text{d}}(\text{O-B-O})$   | 758.4 с                            | 746 пл                             | 747.3 с                           | 766 ср                            |
|                                     | 735.7 с                            | 720 ср                             | 728.9 ср                          | 747 ср                            |
|                                     | 607.5 сл                           | 627 сл                             | 606.5 ср                          | 673 сл                            |
|                                     | 552.5 ср                           | 581 сл                             | 575.6 ср                          |                                   |
|                                     |                                    | 547.7 ср                           |                                   |                                   |

тельствует наличие на дифрактограммах обоих соединений интенсивных максимумов на малых углах, соизмеримость величины межслоевых расстояний с размерами атомов стронция и бария, а также подобие ИК спектров безводных ураноборатов стронция и бария и безводных ураноборатов щелочных металлов (табл. 4). Для соединений  $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$  и  $\beta\text{-Ba}(\text{BUO}_5)_2$  характерны полиморфные переходы в  $\beta$ -модификации, происходящие эндотермически без изменения массы при 700 и 850°C соответственно. Значительное смещение на рентгенограммах дифракционных максимумов отражения в сторону больших углов и уменьшение их интенсивности указывает на то, что  $\beta$ -модификации ураноборатов стронция и бария, вероятно, имеют каркасное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-32532 и 02-03-06202).

#### Список литературы

- [1] Gasperin M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1990. Vol. 46. P. 372-374.
- [2] Gasperin M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1988. Vol. 44. P. 415-416.
- [3] Черноруков Н. Г., Князев А. В., Феоктистова О. В. // ЖНХ. 2002. Т. 47, N 2. С. 207-211.
- [4] Черноруков Н. Г., Князев А. В., Кортикова О. В., Чупров Л. А. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 1. С. 11-18.
- [5] Карякин Н. В., Черноруков Н. Г., Князев А. В. и др. // ЖФХ. 2003. Т. 77, N 1. С. 30-33.
- [6] Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 283 с.
- [7] Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. и др. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 502 с.
- [8] Gasperin M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 1987. Vol. 43. P. 1247-1250.