

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 хинализарином 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, pH-метр-милливольтметр pH-121.

Рентгенограммы кристаллогидратов ураноборатов щелочно-земельных металлов, безводных фаз и продуктов термораспада записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 ($Co K_{\alpha}$ -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

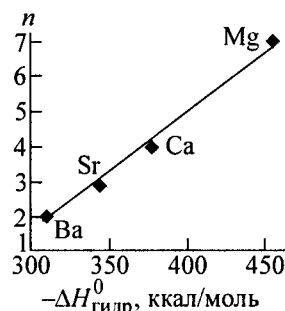
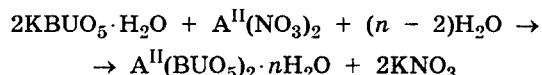


Рис. 1. Корреляция между гидратным числом (n) соединений $A^{II}(BUO_5)_2 \cdot nH_2O$ и энтальпией гидратации катиона щелочно-земельного металла.

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 BO_3 по схеме $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_3$. При этом колебательная индивидуальность воды в значи-

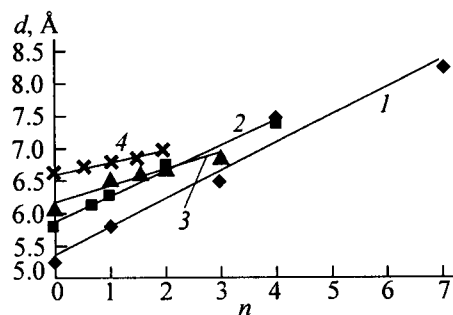


Рис. 2. Зависимость межслоевого расстояния (d) от гидратного числа (n) в соединениях $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A^{II} : 1 — Mg, 2 — Ca, 3 — Sr, 4 — Ba.

Таблица 3. Отнесение полос (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 3299.6 ср	3513.7 пл 3385.4 с	3543.1 с 3456.5 сл	3456.5 с	3458.4 с 3209.6 ср	3549.3 сл 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 1650.1 с 1631.5 пл	1632.4 с	1636.5 с 1616.5 пл	1629.8 с	1634.1 пл 1606.4 с	1645.9 пл 1623.8 с	1642.1 сл
Составная полоса	1299.8 сл	1311.4 сл					
$\nu(\text{BO}_4)$	1160.3 с 1069.7 ср 997.7 с	1224.6 пл 1171.5 сл 1159.0 сл 1058.7 сл 978.7 сл	1129.8 сл 1029.8 с 989.8 с	1136.5 с 976.4 с	1163.5 ср 1151.3 ср 1087.7 сл 1010.5 сл 961.7 сл	1172.5 ср 1088.6 сл 1049.1 сл 965.2 с	1209.1 сл 1168.7 пл 1153.2 ср 1119.5 пл 1048.8 сл 1023.1 ср 961.3 с
$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	930.2 с	896.7 с	909.8 с 876.4 пл	916.5 с	882.6 с	904.5 с 879.4 с	907.3 с 874.6 с
$\delta(\text{BO}_4)$	854.3 с 829.2 пл 754.7 сл 610.0 ср 570.8 с	818.6 пл 767.5 сл 618.1 сл	843.1 с 789.8 ср 543.0 ср	849.8 пл 836.5 с 743.1 сл 663.1 сл 549.8 ср	854.3 пл 746.9 с 605.5 сл	858.2 с 840.8 пл 820.6 пл 753.1 с 745.4 с 702.9 с 618.1 с	858.2 пл 812.8 с 755.0 пл 739.6 с 618.1 сл 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 3408.1 пл 3344.4 с	3319.9 с	3435.6 сл 3372.4 сл 3306.8 сл	3520.4 пл 3415.3 пл 3359.9 с	3483 пл 3409 пл	3409 сл	3480 пл 3363 с	3336 сл
$\nu(\text{BO-H})$	3230.2 пл 3147.7 пл		3234.0 сл 3160.3 сл	3238.4 пл 3164.1 пл	3253 с	3280 сл 3160 сл		
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1615.6 ср	1625.7 с	1618.9 сл	1606.4 с	1653 пл 1613 ср	1650 пл 1613 сл	1650 пл 1613 ср	1613 сл
Составная полоса	1304.6 ср	1308.5 с			1409 ср 1307 ср	1409 ср 1307 с	1409 ср 1310 ср	1406 ср 1306 ср
$\nu(\text{BO}_4)$	1156.1 ср 1106.9 сл 1087.7 сл 1011.9 сл 959.9 ср	1266.0 ср 1220.7 ср 964.2 пл	1164.3 ср 1149.3 ср 1083.3 сл 1006.2 ср 963.3 ср	1165.3 ср 1151.8 ср 1086.2 ср 1024.9 сл 966.6 ср	1200 ср 1160 пл 1060 сл 953 ср	1200 ср 1153 пл 1100 ср 1067 сл 1017 сл 953 ср	1190 ср 1100 ср 1057 ср 943 ср	1187 ср 1100 сл 1067 ср 940 пл
$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	908.3 пл	865.9 с	932.4 сл 913.4 сл 886.1 ср	930.0 сл 886.6 пл	873 пл	890 пл	877 пл	877 пл
$\delta(\text{BO}_4)$	822.9 с 749.2 пл 609.4 сл	621.0 сл	831.2 с 767.0 сл 611.3 сл 566.0 ср	835.0 с 751.1 сл 732.8 сл 561.7 ср	820 с 733 ср 607 ср 533 сл	830 с 733 ср 607 сл 513 сл	823 с 736 ср 630 сл 603 сл 543 сл	820 ср 740 ср 620 сл 553 ср

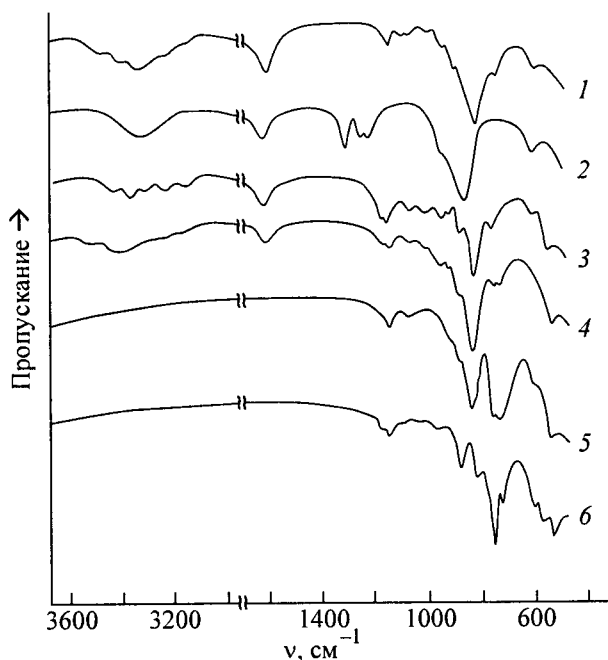


Рис. 3. ИК спектры соединений $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. n : 1 - 3, 2 - 2, 3 - 1.5, 4 - 1, 5 - 0 (α -форма), 6 - 0 (β -форма).

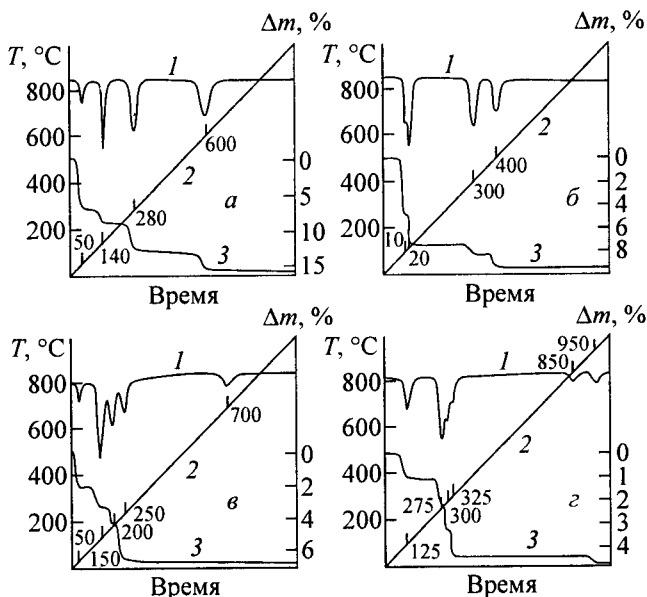


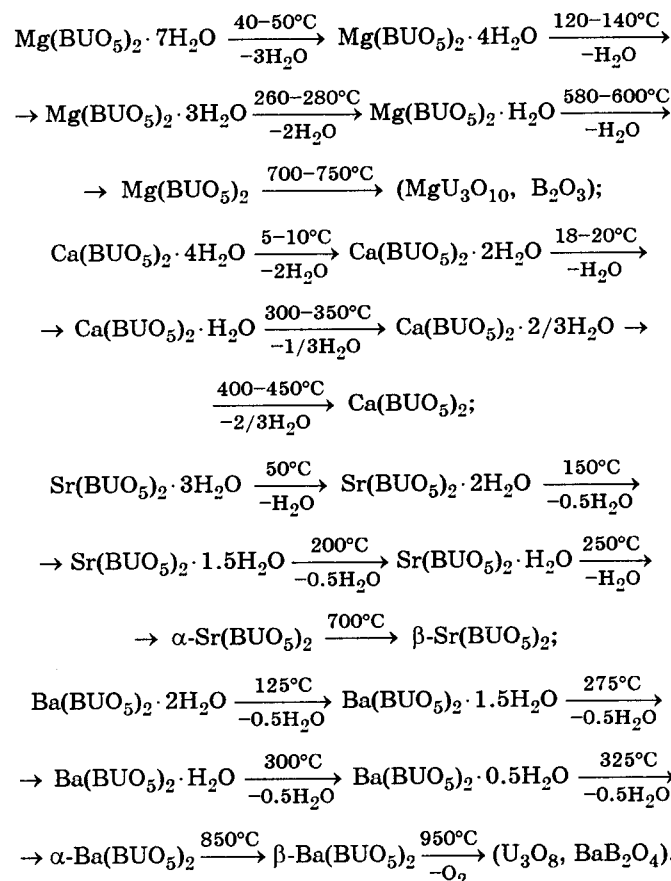
Рис. 4. Термограммы соединений $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. а - $\text{Mg}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, б - $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в - $\text{Sr}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, г - $\text{Ba}(\text{BUO}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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 см^{-1} [4]. В области $3300\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания связей

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{VO}_3, \text{ а де-} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

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 $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2$ 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 U_2O_{12} , а также октаэдры UO_6 , которые совместно с димерами U_2O_{12} образуют цепи урановых полиэдров. Цепи объединены между собой октаэдрами UO_6 и треугольниками BO_3 в форме димеров B_2O_5 . Атом кальция в составе слоя формирует свой координационный полиэдр в форме пентагональной бипирамиды из экваториальных атомов кислорода слоя, входящих в состав координационных полиэдров бора и урана этого же слоя, и двух атомов кислорода прилежащих слоев. Все слои связаны между собой химически кальций-кислородными связями, и структура в целом имеет каркасный характер. 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 B_2O_3 . Уранобораты стронция и бария при полной дегидратации ведут себя по-другому. Более широкий набор возможных координационных состояний атомов стронция и бария, по-видимому, является причиной того, что структуры $\alpha\text{-Sr}(\text{BUO}_5)_2$ 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 (cm^{-1}) в ИК спектрах соединений $\text{A}^{\text{II}}(\text{BUO}_5)_2$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$)

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
	884.7 с	887 с		
$\pi(\text{BO}_3^-)$	824.4 пл		832.1 пл	860 пл
	809.5 пл		816.2 с	827 с
$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_7)$		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 β -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 β -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] Черноуков Н. Г., Князев А. В., Феоктистова О. В. // ЖНХ. 2002. Т. 47, N 2. С. 207-211.
- [4] Черноуков Н. Г., Князев А. В., Кортикова О. В., Чуриков Л. А. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 1. С. 11-18.
- [5] Карякин Н. В., Черноуков 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.